Dr. H. SCHÖNFELD

# NEUERE VERFAHREN ZUR RAFFINATION VON OELEN UND FETTEN

# Neuere Verfahren zur Raffination von Oelen und Fetten

Von

**Dr. H. Schönfeld**

ALLGEMEINER INDUSTRIE-VERLAG G.M.B.H
BERLIN SW 48

1931

# Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorwort . . . . . 5

## Allgemeines über Raffination.

**Die Rohöle** . . . . . 7

**Der übliche Verlauf der Raffination** . . . . . 8

## Moderne Raffinationsverfahren.

**Entsäuerung mit Alkali** . . . . . 14
- Wiedergewinnung des Neutralöles aus dem Soapstock . . . . . 18
- Entsäuerung des in einem Lösungsmittel gelösten Oeles . . . . . 19
- Gewinnung eines filtrierbaren Soapstocks . . . . . 21

**Entsäuerung durch Lösungsmittel** . . . . . 21

**Weitere, unreine Fettsäuren liefernde Raffinationsverfahren** . . . . . 22

**Entsäuerung durch Destillation mit Wasserdampf** . . . . . 26
- Destillation mit Naßdampf . . . . . 26
- Destillation mit überhitztem Dampf . . . . . 38
- Die Fettsäuren der Destillations-Entsäuerung . . . . . 49
- „Synthetische Raffinate" . . . . . 51

**Entschleimung als Vorstufe der Raffination** . . . . . 54
- Entschleimung durch Hydratation . . . . . 55
- Entschleimung auf chemischem Wege . . . . . 58
- Entschleimung durch Adsorptionsmittel . . . . . 60

**Neutralisation durch Verestern** . . . . . 61

**Entfärbung** . . . . . 65
- Die Bleicherden . . . . . 65
- Die Aktivkohlen . . . . . 70
- Prüfung und Wertbestimmung der Bleichmittel . . . . . 76

**Technologie der Entfärbung** . . . . . 83
- Einrührverfahren . . . . . 83
- Schichtenfiltration . . . . . 84
- Oelrückgewinnung und Wiederbelebung der Bleichmittel . . . . . 94

**Desodorisierung** . . . . . 96
- Theorie . . . . . 97
- Technologie . . . . . 103

**Namenverzeichnis** . . . . . 106

**Sachverzeichnis** . . . . . 108

# Vorwort.

Es gibt kaum eine Nahrungsmittelindustrie, die ihre Rohstoffe zwecks Ueberführung in einen genußfähigen Zustand derartig strapazieren, derartig „mißhandeln" müßte, wie die Speiseöl-Raffinerie.

Die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure gehört glücklicherweise der Vergangenheit an. Aber noch immer werden die rohen Oele mit starken Alkalilaugen verseift, noch immer werden zur Geruchsaufbesserung Temperaturen angewandt, wie sie sonst nur bei synthetischen Verfahren der chemischen Industrie gebräuchlich sind.

Zur Entfärbung der Oele werden mehrere Prozente Adsorptionsmittel verwendet, die natürlich nicht nur den Farbstoff (der übrigens an sich ein wertvoller Bestandteil des Oeles sein kann) aus dem Oele beseitigen, sondern auch Stoffe, deren Vorhandensein vielleicht für die Ernährung von Bedeutung ist.

Jahrzehntelang hat sich in den grundlegenden Methoden der Oelreinigung, abgesehen von manchen Verbesserungen rein apparativer Natur, so gut wie nichts geändert. Erst nachdem man allmählich zu der Erkenntnis gelangt ist, daß die Reinigung der Oele ein Gebiet ist, daß nicht vom rein empirisch ausgebildeten Meister, sondern nur vom fachmännisch gebildeten Chemiker vorwärtsgebracht werden kann und man auch in zunehmendem Maße die Leitung der Raffinerien dem chemisch gebildeten Fachmann überwiesen hat, hat eine lebhafte Periode der Forschung eingesetzt, die, obwohl sie nur eine relativ kurze Zeitspanne umfaßt, bereits ansehnliche, wenn auch keine entscheidenden Erfolge gebracht hat.

Es ist in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren eine ganze Reihe von neuen Verfahren für die Reinigung der pflanzlichen Oele und Fette vorgeschlagen und in zahlreichen Patenten des In- und Auslandes beschrieben worden. Manche dieser Verfahren sind bereits praktisch erprobt. Andere bedürfen noch einer weiteren Vervollkommnung.

Zweck dieser Arbeit ist es, über die neuesten Bestrebungen, soweit sie aus der Literatur und Praxis bekannt geworden sind, zusammenfassend zu berichten.

Berlin, im Januar 1931.

**H. Schönfeld.**

# Allgemeines über Raffination.

## Die Rohöle.

Die rohen, durch Pressen oder Extraktion von pflanzlichen Samen gewonnenen Oele bestehen keineswegs ausschließlich aus Fettsäureglyceriden. Sie sind vielmehr durch eine ganze Anzahl von meist kolloidal gelösten Fremdkörpern verunreinigt, deren Vorhandensein im Oel teilweise erwünscht und teilweise nicht erwünscht ist.

Zu den erwünschten Komponenten gehören die Phosphatide, die Sterine und — wahrscheinlich — auch die Farbstoffe, um deren Entfernung man sich bei der Oelraffination die größte Mühe gibt.

Phosphatide besitzen einen erheblichen Nährwert, die Sterine sind die Grundkörper von lebenswichtigen Vitaminen. Die Farbstoffe, oder richtiger einige gefärbte Oelbestandteile, die Carotinoide, sind ebenfalls als Grundkörper von Ergänzungsnährstoffen von größter Bedeutung, wie neuerdings der bekannte Vitaminforscher von Euler nachgewiesen hat.

Zu den nicht erwünschten Bestandteilen der Oele, deren Beseitigung aus Gründen des Geschmacks und Geruchs, auch aus gesundheitlichen Gründen unerläßlich ist, gehören die Harze, Schleimkörper, flüchtige meist stark riechende Verbindungen, durch Tätigkeit von Mikroorganismen entstandene Abbauprodukte usw. und schließlich die durch enzymatische Spaltung gebildeten, in allen Oelen in einem gewissen Betrage anwesenden freien Fettsäuren.

Es würde zu weit führen, hier auf die Zusammensetzung der Verunreinigungen, richtiger Begleitstoffe der rohen Samenöle, näher einzugehen. Die Konstitution der Sterine und Phosphatide ist weitgehend aufgeklärt, diejenige der Oelharze, Schleimkörper, Farbstoffe usw. ist so gut wie unbekannt. Von den Geruchsträgern ist ebenfalls nur bekannt, daß sie, soweit sie durch Abbau entstanden sind, aus Ketonen, wie z. B. Methylheptyl-, Methylnonylketon (in Cocosöl) und Aldehyden, bestehen.

Die Gegenwart dieser Stoffe macht den unmittelbaren Genuß der Rohöle, wenigstens für den Kulturmenschen, unmöglich.

Ziel und Zweck der Raffination ist es deshalb, aus dem meist dunkel gefärbten, unangenehm bis widerlich riechenden und schmeckenden Rohöl ein genußfähiges Produkt herzustellen.

## Der der Raffination.

In den Vereinigten Staaten von Amerika wurde im vorigen Jahrhundert an Baumwollsamenöl erstmalig die Beobachtung gemacht, daß bei der Behandlung des durch einen besonders hohen Gehalt an Verunreinigungen gekennzeichneten Rohöles mit Natronlauge nicht nur die freie Fettsäure verseift wird, sondern daß die dabei sich ausscheidende Seife eine Art Koagulation der übrigen, kolloidal im Oel gelösten Verunreinigungen bewirkt und sie mitreißt. Es bildet sich bei diesem Vorgang ein braunschwarzer Niederschlag („Soapstock"), der neben Seife den größten Teil der farbigen Bestandteile des Oeles, das gesamte Harz, die Schleimkörper usw. enthält, während das verbleibende neutrale Oel, vor der Behandlung mit Alkali tiefrot bis braunschwarz gefärbt, jetzt kaum noch rötlichgelb erscheint.

Aus dieser Beobachtung hat sich dann im Laufe der Jahre ein Raffinationsverfahren entwickelt, das seit Jahrzehnten ohne nennenswerte Modifikation bis zum heutigen Tage allgemein ausgeübt wird.

Die Reinigung der Speiseöle besteht in folgenden drei Operationen (von der rein mechanischen Vorreinigung der Oele soll hier nicht die Rede sein).

1. Entsäuerung (Raffination im engeren Sinne),
2. Entfärbung,
3. Geruchlosmachung (Desodorisierung).

### 1. Entsäuerung.

Die Neutralisation der Rohöle ist der wichtigste und schwierigste Teil der Raffination. Von der richtigen Durchführung dieser Operation hängt sowohl die Beschaffenheit des Endproduktes wie die Wirtschaftlichkeit der Oelraffinerie entscheidend ab. Sie besteht kurz in folgendem:

In einem mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel mit konischem Boden wird das vom Wasser befreite Rohöl unter intensivstem Rühren mit der zur Bindung der freien Fettsäuren und Koagulation der Verunreinigungen erforderlichen Menge Natronlauge verrührt. Die Entsäuerungsapparate haben gewöhnlich einen (nutzbaren) Fassungsraum von 5—10 t. Die Natronlauge läßt man durch in den letzten Jahren sehr zweckmäßig ausgebildete Brausevorrichtungen zum Oel zufließen. Die Neutralisation wird bei einer Temperatur vorgenommen, bei der die gebildete Seife in einer grobkörnigen, leicht zu Boden sinkenden Form entsteht (je nach der Oelsorte bei 50—75°). Die Entsäuerungsapparate werden entweder mit Dampfmantel oder mit Heizschlange ausgerüstet. Man verwendet sowohl offene wie geschlossene Apparate. Den offenen Apparaten ist wegen der leichteren Beobachtung der Vorzug zu geben.

In kleineren Anlagen werden häufig für das Entsäuern und Bleichen dieselben Kessel verwendet; in einem solchen Falle muß ein geschlossener Apparat verwendet werden.

Fig. 1 zeigt einen offenen, Fig. 1a einen geschlossenen Entsäuerer.

Nachdem die Fettsäuren verseift sind, wird das Rührwerk abgestellt und mit heißem Wasser abgebraust (etwa 10 % des Oelgewichts); das Gemisch wird einige Stunden der Ruhe überlassen und die Seifenschicht durch einen am unteren Ende des Kessels angebrachten Hahn abgelassen. Da es schwierig ist, laboratoriumsmäßig die im Betrieb erforderliche Menge Natronlauge festzustellen, empfiehlt es sich, etwas weniger als die berechnete Menge Natronlauge zuzusetzen, eine kleine Oelprobe schnell zu titrieren und dann erst den Rest der Natronlauge zuzugeben. Man vermeidet auf diese Weise den Zusatz überschüssiger Lauge und die dadurch entstehenden unangenehmen Folgen.

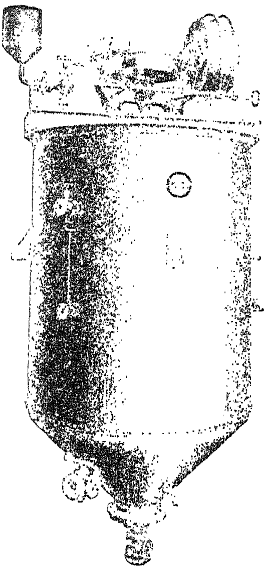


Fig. 1.
Offener Entsäuerer der Firma Borsig.

Wie eingangs erwähnt, beschränkt sich die Wirkung der Lauge nicht allein auf die Neutralisation der freien Fettsäuren. Abgesehen davon, daß die Lauge die Oelkolloide niederschlägt und mitreißt, reißt die Seife leider sehr erhebliche Mengen neutrales, raffiniertes Oel mit, mit welchem sie eine sehr hartnäckige, nur auf umständlichem Wege teilweise zu trennende Emulsion bildet. Hierbei wirken die Schleimkörper als Stabilisatoren der Emulsion ihrerseits mit, sodaß große Verluste an neutralem Oel entstehen. Außerdem werden bei diesem Vorgang, je nach der Temperatur des Oeles und je nach der Intensität der Durchmischung von Oel und Lauge auch gewisse Anteile des neutralen Oeles verseift. Die Verseifungsgefahr ist um so größer, je kleiner die Berührungsfläche zwischen Oel und Lauge ist, d. h. je längere Zeit man für die Entsäuerung braucht, oder mit

anderen Worten je weniger gut der verwendete Apparat seinem Zweck entspricht.

Bei den modernen, von leistungsfähigen Firmen erbauten Apparaten, in denen die Lauge in beinahe nebelfeiner Verteilung über das stark

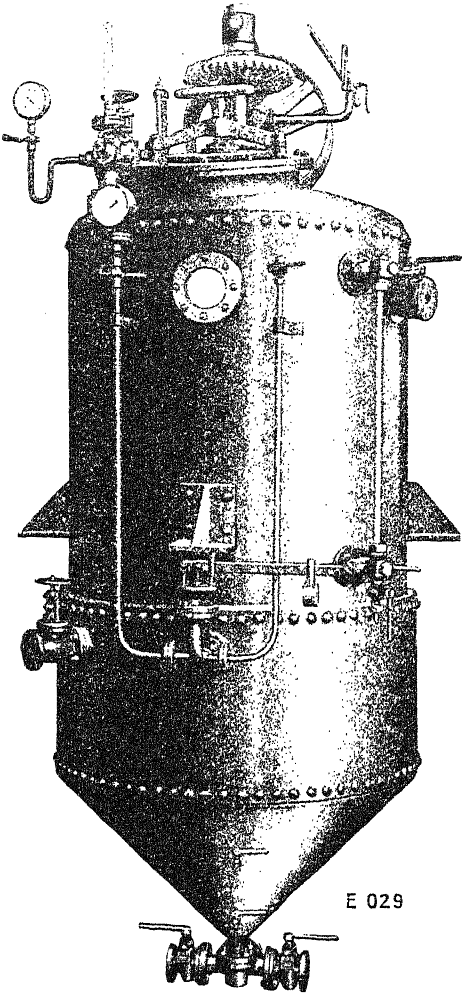



Fig. 1 a.
Entsäuerer (Maschinenfabrik Ehrhardt).

durchmischte Oel abgebraust wird und die Entsäuerung nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, ist die Verseifungsgefahr ziemlich weitgehend herabgemindert.

Man verwendet im allgemeinen für die Raffination starke Laugen von 20—30° Bé und noch höhere Natronlaugekonzentrationen, neuerdings aber auch ganz schwache Laugen (siehe weiter unten).

Das entsäuerte Oel wird mit heißem Wasser von den Resten der darin noch schwebenden und gelösten Seife ausgewaschen und hierauf im Vakuum sorgfältig getrocknet. Es sei aber gleich hier bemerkt, daß praktisch nur in den seltensten Fällen das Oel bis auf absolute Seifenfreiheit ausgewaschen wird.

Natronlauge ist ohne Zweifel nicht nur ein Mittel zur Beseitigung der freien Fettsäuren, sondern sie ist das am intensivsten wirkende Oelreinigungsmittel überhaupt. Die Lauge beseitigt auch den größten Teil der Oelfarbstoffe, einen zumindest ebenso großen Teil wie die Bleicherden.

## 2. Die Entfärbung.

Das entsäuerte Oel wird entfärbt. Die Entfärbung der Speiseöle geschieht ausnahmslos auf physikalischem Wege, durch Adsorption an Stoffe mit großer Oberflächenaktivität, die chemisch keine oder nur eine geringe Wirkung auf das Oel haben. Deshalb ist es falsch, den Vorgang als „Bleichung" zu bezeichnen, mit welchem Wort man gewöhnlich eine Aufhellung der Farbe durch Oxydationsmittel (z. B. Chlorbleiche) oder Reduktionsmittel (Sulfitbleiche) versteht.

Das Bleichen, d. h. das Behandeln der Fette mit chemischen Bleichmitteln, ist endgültig aufgegeben worden, nachdem man sich überzeugt hat, daß auf diesem Wege nicht nur ein größerer Effekt nicht erzielbar ist, sondern darüber hinaus gesehen hat, daß die Behandlung der Oele mit Chemikalien stets zu einer Schädigung des Oeles, vor allem zu einer Beeinträchtigung seines Geschmacks und Geruchs führt[1]).

Die Entfärbung durch Adsorption ist durchaus nicht neu. Ursprünglich verwendete man für diesen Zweck Knochen- und Blutkohlen, auch Holzkohle von geringem Entfärbungsvermögen. Später fand man, daß man mit sogenannten „Bleicherden", das sind Silicate bzw. Hydrosilicate des Aluminiums, Magnesiums usw. wechselnder Zusammensetzung, eine erhebliche bessere Entfärbung erreichen kann. Während die amerikanischen und englischen Bleicherden von Natur aus ein ansehnliches Entfärbungsvermögen besitzen, sind die deutschen Lagerstätten entstammenden Produkte an sich nur wenig oder gar nicht aktiv; durch Behandeln mit starken Säuren werden aber die deutschen Erden in eine sehr aktive Form umgewandelt. Man nennt die mit Säuren aufgeschlossenen Erden „aktivierte Bleicherden" (Tonsil, Clarit, Montana, Alsil, Isarit usw.). Seit langer Zeit sind diese Bleicherden das wichtigste Entfärbungsmittel für die Oelindustrie.

[1]) Eine eingehende Beschreibung der Raffination gehört nicht in den Rahmen dieses Buchs. Wer sich näher darüber orientieren will, lese die ausgezeichnete Schilderung im Handbuch der Oele und Fette von Heller-Ubbelohde, Bd. I, 2. Aufl. oder in Hefter's Technologie der Fette und Oele, Bd. I.

Kurz vor dem Kriege begannen auch die vegetabilischen Entfärbungskohlen (Aktivkohlen) sich in der Oelentfärbung einzuführen und heutzutage werden die Fette, wenn auch nicht alle Fette, mit einem Gemisch von Bleicherde und Aktivkohle entfärbt. Die Entfärbung erfolgt nach dem „Einrührverfahren":

Das Oel wird in einem mit Rührwerk versehenen geschlossenen Apparat bei einer Temperatur von etwa 70—90° etwa 30 Minuten mit Bleicherde oder einem Gemisch von Bleicherde und Aktivkohle unter Luftausschluß gerührt und dann in Filterpressen von dem Bleichmittel getrennt.

Da die Bleicherden ein höheres spezifisches Gewicht haben und deshalb die Neigung zeigen, im Oel unterzusinken, ein rascher Bleicheffekt aber eine sehr innige Vermischung des Oeles mit dem Bleichpulver erforderlich macht, so ist es günstig, die Bleichung in einem Apparat vor-

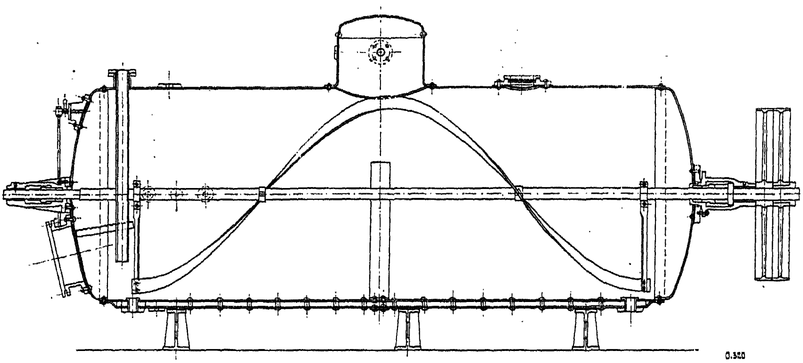


Fig. 2.
Bleichmalaxeur der Harburger Eisen- u. Bronzewerke.

zunehmen, der bei geringem Kraftverbrauch die Bleicherde bzw. das Bleichmittelgemisch dauernd in der Schwebe erhält und das Sinken auf den Gefäßboden gewisser Teile des Bleichmittels verhindert. Deshalb sind für diesen Zweck liegende Apparate von geringer Höhe und größerer Länge den stehenden vorzuziehen. Eine sehr geeignete Form eines Entfärbungsgefäßes ist in Figur 2 abgebildet; die Konstruktion ergibt sich ohne Schwierigkeiten aus der Zeichnung.

Es ist vielfach die Frage aufgeworfen worden, ob die Entfärbung durch Bleicherden ein reiner Adsorptionsvorgang sei, oder ob hierbei auch ein chemischer Eingriff auf das Oel stattfinde. Diese Frage läßt sich nicht entscheidend beantworten. Es ist aber anzunehmen, daß Bleicherden, die frei von Mineralsäuren sind, sich tatsächlich nur als physikalische Adsorptionsmittel betätigen.

Bei Luftzutritt können sie allerdings als Sauerstoffüberträger eine Oxydation der Oele vermitteln. Es ist deshalb darauf zu achten, daß der

Entfärbungsapparat absolut luftdicht ist und nicht etwa durch die Vakuumpumpe Luft eingesogen wird. Die sogenannten „aktivierten" Bleicherden, die häufig gewisse Mengen Mineralsäure enthalten, könnten das Oel auch in Abwesenheit von Luft chemisch angreifen. Darauf ist vermutlich der sogenannte Erdgeruch der mit aufgeschlossenen Bleicherden behandelten Oele zurückzuführen, eine Erscheinung, die man bei Oelen, die nur mit Aktivkohlen behandelt worden sind, nicht beobachtet. Für die teilweise chemische Wirkung der Bleicherden spricht auch die Tatsache, daß mit Schwefelsäure imprägnierte Bleicherde häufig (z. B. bei Palmöl) eine hervorragende Bleichwirkung ergibt.

Die Aktivkohlen wirken jedenfalls ausschließlich durch Adsorption. Auf alle diese Fragen und insbesondere auf die Frage der rationellsten Anwendung und Prüfung der Adsorptionsmittel soll später noch ausführlich eingegangen werden. Dieses Gebiet ist noch recht verfahren, und in manchen Raffinerien wird die Entfärbung noch in einer sehr unwirtschaftlichen Art und Weise vorgenommen.

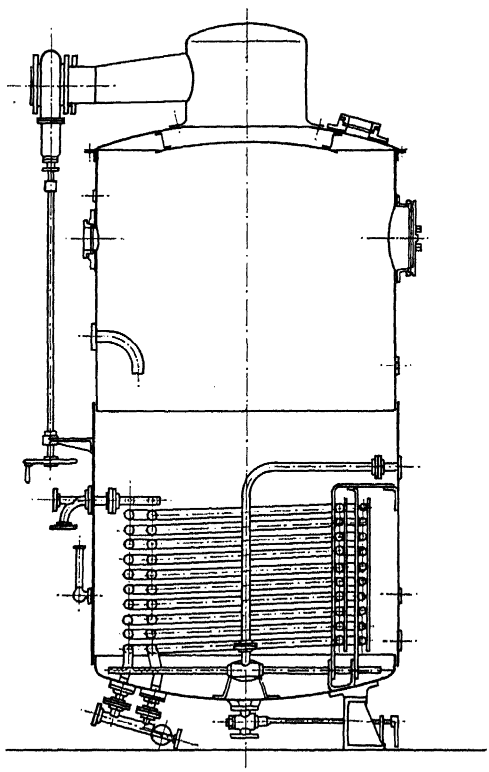



Fig. 2 a.
Desodorisierapparat (Harburger Eisen- und Bronzewerke).

3. Geruchlosmachung.

Die entsäuerten und entfärbten Oele enthalten noch mehrere, durch unangenehmen Geruch und Geschmack gekennzeichnete Stoffe, die aber ausnahmslos mit Wasserdampf flüchtig sind. Ihre Entfernung aus dem Oel erfolgt deshalb ganz allgemein durch Abblasen mit überhitztem Wasserdampf bei größerer Luftleere. In Fig. 2a ist ein Desodorisierapparat abgebildet.

Wie bereits erwähnt, ist die chemische Natur der Oel-Riechstoffe nur zu einem geringen Teil erkannt. Man kennt nur die Zusammensetzung einiger stark riechenden Zersetzungsprodukte der Fettsäuren, welche aus diesen meist durch die Lebenstätigkeit von Pilzen entstanden sind. Die übrigen Geruchstoffe sind noch völlig unerschlossen. Das Gleiche gilt für die Geschmacksstoffe, welche ebenfalls in dem entsäuerten und gebleichten Oel noch enthalten sind und deren Beseitigung gleichfalls durch Wasserdampfdestillation erfolgt.

Ueberhitzter Wasserdampf wird von unten aus in das Oel eingeblasen. Er reißt die Geruchs- und Geschmacksstoffe mit, der austretende Dampf wird durch kaltes Wasser kondensiert, während eine Pumpe dafür sorgt, daß das Oel dauernd unter vermindertem Druck steht. Je nach der Qualität des Oeles werden hierbei Temperaturen von 160—190° und darüber angewandt. Für die Zwecke der Margarinefabrikation wird die Dampfbehandlung so lange fortgesetzt, bis das Oel jeden Geruch und Geschmack verloren hat, bis es also gänzlich tot schmeckt.

# Moderne Raffinationsverfahren.

## Entsäuerung mit Alkali.

Es wurde im allgemeinen Teil darauf hingewiesen, daß der wichtigste Vorgang bei der Oelreinigung in der Entsäuerung mit Lauge besteht und daß im allgemeinen starke Laugen verwendet werden, um die Seife mitsamt den Verunreinigungen abzuscheiden.

Neuerdings fand auch das Entsäuern mit „dünner" Lauge eine gewisse Verbreitung. Das Rohöl wird mit so stark verdünnter Lauge neutralisiert, daß die Seife sich nicht in fester Form ausscheidet, sondern in der Lauge gelöst bleibt. Man verfährt dabei derart, daß man die beinahe siedend heiße Lauge über das ebenfalls auf 90—100° erwärmte Oel bei abgestelltem Rührwerk abbraust. Dadurch wird ein Mitreißen größerer Mengen Neutralöl, wie beim Arbeiten mit starker Lauge, vermieden, und es resultiert eine Fettsäure, die erheblich weniger Neutralöl enthält; aber die stark verdünnte Lauge besitzt keine genügende Koagulationskraft, sodaß größere Mengen der Verunreinigungen im neutralisierten Oel verbleiben, was die weitere Raffination erschwert. Das Arbeiten mit den heißen Flüssigkeiten erfordert ferner größere Vorsicht, um Wallungen, Emulsionsbildung usw. zu vermeiden; die Emulsionsgefahr ist namentlich bei Oelen

mit höherem Säuregehalt groß. Auch erfordert das Verfahren mehr Dampf und größere Kapazität der Apparatur, hat also zahlreiche Nachteile aufzuweisen (Näheres darüber s. Allg. Oel- u. Fettztg. **24,** 60). In zahlreichen Fällen erweist sich aber dieses Verfahren trotz der angedeuteten Schwierigkeiten als zweckmäßig (Weichfette).

Die Laugenbehandlung führt eine so weitgehende Reinigung des Rohöles herbei, wie dies mit keinem anderen Mittel zu erreichen ist; die Laugenraffination ist aber weit davon entfernt, ein ideales Verfahren zu sein, was ja jedem Raffineur zur Genüge bekannt ist. Man könnte die Entsäuerung mit Lauge als einen Vorgang bezeichnen, bei welchem die Veredlung eines Teiles des Rohöles auf Kosten der Verschmutzung eines anderen, an sich ebenfalls sehr wertvollen Teiles, vor sich geht. Das nach Einwirkung der Lauge verbleibende raffinierte neutrale Oel ist zwar in der Farbe heller, es enthält bis auf gewisse Geruchs- und Geschmacksstoffe keine Verunreinigungen mehr. Dafür sind aber in der Seifenschicht nicht nur die ganzen Verunreinigungen enthalten, sondern auch erhebliche Teile neutrales Oel. Bei der weiteren Verarbeitung der Seife auf „Fettsäure" erhält man deshalb eine mit den Oelverunreinigungen stark angereicherte, dunkle Fettsäure, die bis zu 50 % und mehr Neutralöl enthält. Eine Reinigung dieses Produktes begegnet infolge der hohen Konzentration des darin enthaltenen Schmutzes erheblichen Schwierigkeiten, soweit sie überhaupt wirtschaftlich durchführbar ist. Die Laugenraffination hat deshalb, abgesehen davon, daß sie an sich nicht gerade eine billige Operation ist, eine empfindliche Wertminderung großer Anteile des Pflanzenöles zur Folge.

Es kommt hinzu, daß die Laugenentsäuerung sich um so schwieriger gestaltet, je größer der Gehalt des Oeles an freien Fettsäuren ist. Oele und Fette mit besonders hohem Fettsäuregehalt, wie z. B. Palmöl, gewisse Transorten usw. können deshalb auf dem geschilderten Wege überhaupt nicht raffiniert werden, da der Oelverlust so groß ist, daß jedes wirtschaftliche Arbeiten ausgeschlossen erscheint.

Solche Oele kamen deshalb, solange man auf die Laugenraffination angewiesen war, für Ernährungszwecke überhaupt nicht mehr in Frage.

Das Verfahren ist zunächst mit einem prinzipiellen Fehler behaftet: zwei Vorgänge, die Entsäuerung und die Entfernung der Fremdkörper, werden hier zu einer Operation vereinigt und es resultiert ein Produkt, das ein untrennbares Gemisch bzw. eine Lösung der Fremdstoffe in der Fettsäure und im Neutralöl darstellt. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens wird noch weiter dadurch herabgesetzt, daß es gerade die Fremdstoffe sind, die als starke und ausgesprochene Emulgatoren wirken und die Bildung der Emulsion zwischen Seife und Neutralöl vermitteln und fördern; darüber hinaus begünstigen diese Fremdstoffe, ebenfalls infolge ihrer emulgierenden Wirkung, die Absorption der Lauge durch das neutrale Oel und als Folge davon die Verseifung des Neutralöles.

D. Wesson[2]) hat die Absorption der Natronlauge bei der Oelraffination

[2]) Journ. Oil. Fat. Ind. **4,** 95 (1927).

eingehend untersucht. In das stark gerührte Rohöl wurden genau abgewogene Mengen Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen zugegeben und in gleichmäßigen Zeitabständen wurden, ohne das Rühren zu unterbrechen, Proben gezogen und titriert. Die Versuche ergaben, daß die freien Fettsäuren praktisch augenblicklich neutralisiert werden. Nach etwa 10 Minuten geht die Reaktion (bei 21°) langsamer vor sich. Das „Brechen" des Oeles (der wichtigste Moment der Laugenraffination) beginnt aber erst dann, wenn die durch den Titrationsversuch ermittelte, zur Bindung der freien Fettsäure erforderliche Laugenmenge zugesetzt war und nicht früher. Bei Anwendung starker Lauge erfolgt das „Brechen" bei weiterem Laugenzusatz langsam und erst bei höherer Temperatur; bei verdünnten Laugen geht die Absorption und das „Brechen" bei höherer Temperatur rascher vor sich als bei niedrigerer Temperatur.

Verfolgt man den Vorgang der Aufnahme der Natronlauge durch das Oel, so hat man den Eindruck, als ob die Lauge drei Funktionen zu erfüllen hätte:

1. Neutralisation der freien Fettsäuren.
2. Verbindung mit nicht fetten Oelbestandteilen.
3. „Brechen" (Ausflocken) des die Fettsäuren enthaltenden organischen Komplexes unter Bildung neuer Seifenmengen.

In allen Fällen wurde beobachtet, daß die NaOH-Absorptionskurve nach Zusatz der zur Neutralisation des Rohöles erforderlichen Laugenmenge allmählich anstieg und Seife gebildet wurde, solange die Natronlauge eingewirkt hat. Bei höherer Temperatur ging die Verseifung rascher vor sich und konzentrierte Lauge verseifte größere Mengen Neutralöl als verdünnte.

Ganz anders verhält sich raffiniertes Oel, d. h. von den nichtfetten Verunreinigungen befreites Oel gegenüber Natronlauge. Dieses Oel absorbiert selbst bei 1½ stündiger Einwirkung von Natronlauge bei 23° und sogar bei 40° keine Spur NaOH. Die im Rohöl enthaltenen Lipoide, Schleimkörper usw. scheinen also die Verseifungsgeschwindigkeit des Oeles stark zu erhöhen. Die gleiche Wirkung haben — wie jedem Seifensieder bekannt ist — die freien Fettsäuren.

Die großen Oelverluste bei der Laugenraffination sind also zu einem nicht geringen Betrage auf die Gegenwart der Fremdkörper zurückzuführen.

Interessante Aufschlüsse über das Wesen der Laugenraffination ergeben sich aus einer Untersuchung von Vizern und Guillot[3]) über die Zusammensetzung des Soapstocks (untersucht an Olivenöl). Der Soapstock bestehe nicht, wie allgemein angenommen wird, aus einem Gemisch von Seife und Neutralöl. Der beim Raffinieren von Oelen mit der berechneten Menge Alkali oder sogar mit einem Alkaliüberschuß gebildete Soapstock reagiert stets ausgesprochen sauer. Die Seife hält in Emulsion

[3]) Ann. chim. analyt. 1927, S. 257

nicht neutrales, sondern saures Oel zurück, sodaß man den Soapstock als ein Gemisch von Seife und saurem Oel bezeichnen müßte. Das ist darauf zurückzuführen, daß, wie Versuche gezeigt haben, eine Seifenlösung imstande ist, bei Temperaturen von ca. 70° (also der üblichen Raffinationstemperatur) Neutralöl zu verseifen.

Höchst bemerkenswert ist die Beobachtung, daß das beim Ruhen, Erhitzen usw. des Soapstocks sich noch spontan abscheidende Oel völlig neutral reagiert und nur das vom Soapstock richtig emulgierte oder eingeschlossene Oel sauer ist. Es scheinen sich demnach in Gegenwart von Neutralöl saure Seifen zu bilden, die die Emulsionsphase darstellen, während die dispergierte Phase aus neutralem Oel besteht.

Wie dem auch sei, wird ein Oel mit Alkali raffiniert, so ist nach der Trennung der Emulsion das abgeschiedene Oel weniger sauer, als das von der Seife zurückgehaltene Oel. Die aus dem Soapstock ausgeschiedenen Fettsäuren rühren deshalb nicht allein von der Entsäuerung her, sondern auch von der Verseifung von Neutralöl durch die Seife selbst. Um die Zusammensetzung des Soapstocks und den Neutralölverlust zu bestimmen, genügt es deshalb nicht, die gespaltenen Fettsäuren einfach zu titrieren. Es müssen vielmehr folgende Bestimmungen ausgeführt werden:

a) Bestimmung der Gesamtfettsubstanz des Soapstocks.
b) Bestimmung der als Seife gebundenen Fettsäure; diese erhält man durch Veraschen und Titrieren der Asche.
c) Bestimmung der Acidität des Soapstocks (in alkoholischer Lösung).

Mehrere Faktoren bedingen demnach einen Verlust an Substanz und Qualität bei der Laugenraffination. Die wichtigsten sind:

1. Emulgierende Wirkung der Oelfremdkörper und der Seife.
2. Verseifende Wirkung der Natronlauge.
3. Uebergang der Verunreinigungen des Oeles in den Soapstock und später in die Fettsäure.

Am empfindlichsten macht sich in wirtschaftlicher Beziehung der Neutralölverlust bemerkbar. Deshalb werden seit langer Zeit Anstrengungen gemacht, diesen Verlust nach Möglichkeit einzudämmen oder auszuschalten. Die Mittel aber, die man bis vor kurzem dazu angewandt hat, waren zum größten Teil entweder unzulänglich oder so kompliziert, daß sie die Vorteile der Rückgewinnung gewisser Teile des vom Soapstock emulgierten Neutralöles wieder illusorisch machten.

Die älteren Bestrebungen zur Verminderung dieser Verluste bewegten sich hauptsächlich in folgender Richtung:

a) Wiedergewinnung des Neutralöles aus dem Soapstock durch Zentrifugieren.
b) Ausführung der Verseifung an einer Lösung des Oeles in einem organischen Lösungsmittel.
c) Gewinnung des Soapstocks in trockener, filtrierbarer Form.
d) Entfernung der Fettsäuren durch Lösungsmittel.

### a) Wiedergewinnung des Neutralöles aus dem Soapstock durch Zentrifugieren.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man die mit einer Salzlösung homogen zerteilte und verdünnte Seife[4]) durch eine Hochleistungszentrifuge laufen läßt. Der bekannteste Typ eines Soapstock-Separators ist die Superzentrifuge der Sharples Speciality Co. Sie ist im Band I von Heller-Ubbelohde[5]) genau beschrieben und abgebildet. Die Zentrifuge ist durch einen sehr kleinen Trommeldurchmesser von 11 cm und eine sehr hohe Umdrehungszahl (15 000 bis 18 000 Touren/Min.) gekennzeichnet.

Die Trennung geschieht (nach Ubbelohde) in folgender Weise: „Das Gemisch von Seife und Oel wird mit etwas Druck, der durch eine Pumpe oder durch eigenes Gefälle erzeugt wird, gegen die Wandung der rotierenden Schleudertrommel (Rotor) gedrückt. Dort findet die Trennung in zwei Schichten statt, der Abfluß erfolgt am oberen Ende des Rotors, und zwar fließt die schwerere Flüssigkeit am Umfang, die leichtere innen ab. Hierbei tritt keine Störung des Flüssigkeitsganges durch Querschnittsveränderungen, die bei gewöhnlichen Zentrifugen unvermeidlich sind, ein und auch die Entfernung der Schichten von der Rotationsachse bleibt immer dieselbe. Die Schichten werden in absolut gleichmäßiger Bewegung von unten nach oben getragen und die trennende Wirkung der Zentrifugalkraft kann sich auf dem ganzen Weg voll auswirken. Der Effekt wird um so intensiver sein, je größer die durchlaufene Höhe ist, doch sind aus konstruktiven Gründen hier gewisse Grenzen gesetzt, die die größte Höhe der Superzentrifuge auf 77 cm beschränken."

Der kleine, handliche, wenig Raum und wenig Kraft beanspruchende Apparat hat in zahlreichen Oelraffinerien Aufnahme gefunden, insbesondere gilt dies für Frankreich. Die Leistungsfähigkeit einer Zentrifuge beträgt etwa 2—3 t Soapstock pro Tag, sodaß in Großanlagen mit einer Serie von Zentrifugen gearbeitet wird. Es werden durchschnittlich etwa zwei Drittel des eingeschlossenen Oeles wiedergewonnen, sodaß im Soapstock immerhin noch ca. 15—20 % Oel verbleiben.

Eine gewisse, wenn auch viel geringere Bedeutung kommt für den Zweck der Soapstock-Entölung auch den De Laval-Separatoren zu.

Für die Vorbehandlung des Soapstocks vor dem Zentrifugieren hat sich die Sharples Speciality Co folgendes Verfahren schützen lassen[6]): Das Verfahren beruht im Prinzip auf dem Antagonismus zwischen einem hydrophilen oder wasseranziehenden und einem hydrophoben oder wasserabstoßenden Kolloid als Mittel für die Trennung von Oel-in-Wasser- oder Wasser-in-Oel-Emulsionen. Soapstock ist z. B. eine Emulsion der Seifenlösung im dispergierten Oel. Nach obigem Prinzip läßt sich eine solche Emulsion auf zweierlei Wegen trennen (die Trennung erfolgt im Moment des Uebergangs der Oel-in-Wasser- in die Wasser-in-Oel-Emulsion):

[4]) S. z. Beisp. DRP. 447 270 (Berline u. Le Vesinet).
[5]) Ubbelohde's Handb., Herausgeber H. Heller, Bd. I, Aufl. 2, S. 674.
[6]) AP. 1 570 987.

1. eine Lösung von Calciumoleat in Alkohol oder Glycerin wird dem Soapstock zugesetzt;
2. es wird Chlorcalcium zugesetzt, das im Soapstock genügend Calciumoleat bildet, um die Emulsion zu zerstören. Das Oleat muß, um die Trennung herbeiführen zu können, in der Seife kolloidal gelöst bleiben; man erreicht dies durch Zusatz von Gelatine und dergleichen.

Ebenfalls unter Benutzung der Schleuderkraft versucht J. W. Spensley[7]) einen ölarmen Soapstock aus fettsäurereichen Oelen zu gewinnen. Das Oel wird zusammen mit der erforderlichen Alkalimenge durch eine schnellaufende Stiftscheibenschleudermühle geleitet, sodaß Oel und Alkali in sehr innige Berührung gebracht und durch die kräftige Schlagwirkung äußerst fein verteilt der Wirkung des starken durchgesaugten Luftstromes unterworfen werden.

**b) Entsäuerung des in einem Lösungsmittel gelösten Oeles.**

Die Verfahren, welche die Entsäuerung an der Oellösung vornehmen, bezwecken zweierlei: 1. soll der Neutralölverlust, d. h. die Menge des von der Seife mitgerissenen Neutralöles durch die Verdünnung herabgesetzt werden. Wird z. B. das Oel in der fünffachen Menge Benzin gelöst und dann mit Alkali neutralisiert, so wird nur der fünfte Teil des Neutralöles von der Seife mitgerissen werden (so behaupten wenigstens die entsprechenden Patentbeschreibungen). 2. Es soll die bei der Extraktion erhaltene Oellösung unmittelbar, noch vor dem Verdampfen des Lösungsmittels, von der Fettsäure befreit werden können.

Daß derartige Verfahren keine Aussicht auf praktische Verwirklichung haben, bedarf keiner weiteren Begründung. Man bedenke bloß, welchen gewaltigen Umfang allein die Entsäuerungsapparatur haben müßte und welche Lösungsmittelverluste das Verfahren verursacht, wie kompliziert sich die Lösungsmittelrückgewinnung aus dem Oel und dem Soapstock gestalten würde usw. usw. Da aber dieses Problem in den letzten Jahren intensiv bearbeitet worden ist, so mögen hier die wichtigsten Patente kurz beschrieben werden.

Ein Vorteil dieser Verfahren mag allerdings darin bestehen, daß auch Oele mit extrem hohem Fettsäuregehalt noch der Laugenraffination zugänglich gemacht werden. Und ferner darin, daß man die Raffination in der Kälte durchführen kann, wodurch die Verseifungsgefahr herabgemindert ist.

So hat im Jahre 1920 H. W. Salomonsson[8]) vorgeschlagen, die Entsäuerung von größere Mengen Fettsäuren enthaltenden Oelen in Benzinlösung vorzunehmen.

Nach Zumetta und Yrastorza[9]) kann die Neutralisation von Oelen mit einem Gehalt von bis zu 60% an freien Fettsäuren ohne größeren

[7]) DRP. 446 645.
[8]) EP. 165 635.
[9]) EP. 308 250, FP. 665 019.

Oelverlust durchgeführt werden, wenn man das Oel in der sieben- bis achtfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff löst und dann mit Alkali behandelt.

H. Bollmann[10]) stellt eine kolloidale Mischung mit einem Fettlösungsmittel, z. B. Benzin, Benzol usw. her, indem er dieses Gemisch in einer geeigneten Vorrichtung, z. B. in einer Kolloidmühle, behandelt oder in einer Emulgiermaschine unter Zusatz eines Schleimstoffes, wie Gummi, Traganth usw. emulgiert. Wendet man das säurebindende Mittel in dieser Form an, so wird eine schnelle Entsäuerung erzielt, ohne daß eine erhebliche Erwärmung notwendig sei und ohne Bildung von Emulsionen. Auch soll keine Spaltung des Neutralfettes stattfinden. Nach beendeter Verseifung wird die Seife abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Werden die Fette und Oele durch Extraktion gewonnen, so lassen sich Extraktion und Entsäuerung in einem Arbeitsgang vereinigen, indem man dem Extraktionsmittel die der Säurezahl entsprechende Menge Alkali hinzufügt.

Es würde zu weit führen, hier auf weitere Verfahren dieser Art, die sich meistens sehr wenig voneinander unterscheiden, noch weiter einzugehen. Als Kuriosum mag erwähnt werden, daß sogar die Anwendung von zwei Lösungsmitteln, das eine für das Oel, das andere für die Seife vorgeschlagen worden ist, und zwar von einer so bedeutenden Gesellschaft wie die Etablissements Rocca, Tassy de Roux[11]).

Mögen diese Verfahren für hochgradig gespaltene Oele gewisse Vorteile haben, als übliches Raffinationsverfahren kommen sie jedenfalls nicht in Betracht. Dann schon lieber das Neutralöl aus dem auf üblichem Wege gewonnenen Soapstock herauslösen. Aber auch dieses wäre eine wenig lohnende, recht umständliche Prozedur, jedenfalls umständlicher als die Entölung durch Schleuderkraft.

Es ist nicht ohne Interesse, daß sogar ein Patent für das Herauslösen des Neutralöles aus dem Soapstock mit organischen Lösungsmitteln, wenn auch nicht in Deutschland, besteht. Nach dem FP. 648 186 der Metallgesellschaft wird das Neutralöl von der Seife in folgender Weise getrennt:

Der Soapstock, z. B. Erdnußölseife, wird mit der sechsfachen Menge Benzol verrührt. Nach Stehenlassen bilden sich zwei Schichten, eine obere Schicht, bestehend aus der Benzollösung des neutralen Oeles, und eine untere Schicht, welche aus Seife, etwas Neutralöl und Benzol besteht. Die Seifenschicht wird nochmals mit Benzol behandelt, dann mit der siebenfachen Menge heißen Wassers gelöst und mit Schwefelsäure gespalten. Hierauf wird das Benzol abdestilliert.

Daß man aus dem Soapstock das Oel mit Benzol herauslösen kann, ist ganz selbstverständlich, da Natronseifen in Benzol unlöslich sind. Einen praktischen Wert besitzt es ebensowenig wie die anderen oben geschilderten Verfahren.

[10]) DRP. 446 188.
[11]) EP. 252 370.

### c) Gewinnung eines trockenen, filtrierbaren Soapstocks.

Hierzu gehören vor allem die durchaus nicht neuen Verfahren zur Abbindung der Fettsäure mit Kalk.

Als eine Neuerung auf diesem Gebiete sei ein Verfahren der Metallgesellschaft[12]) erwähnt. Das Oel wird in einem Vakuum-Apparat mit 10 % Ueberschuß an Natriumcarbonatlösung behandelt. Während der Einwirkung der Soda wird das Vakuum und die Temperatur derart geregelt, daß das Wasser restlos entfernt wird. Durch Filtration trennt man dann die Seife vom Oel.

### d) Entfernung der Fettsäuren durch Lösungsmittel.

Auch der Gedanke, die Fettsäuren aus den Rohölen durch Herauslösen zu entfernen, ist bekanntlich nicht neu. Die Verwirklichung der zahlreichen Vorschläge auf diesem Gebiete scheitert aber an der Tatsache, daß es kein Lösungsmittel gibt, welches nur die Fettsäuren löst, ohne mehr oder weniger große Mengen Neutralöl mitzulösen. Das bekannteste Lösungsmittel, das man für diesen Zweck verwendet, ist Alkohol. Aber wie bekannt löst Alkohol, namentlich in der Wärme, auch größere Mengen Neutralöl. Die Löslichkeit der Neutralöle in Alkohol nimmt ferner ihrem Fettsäuregehalt proportional zu. Ein Fettsäurelösungsverfahren wäre gewiß eine ganz ideale Lösung des Problems, aber dazu müßte erst ein Lösungsmittel gefunden werden, das tatsächlich nur die Fettsäuren löst und in welchem das Neutralöl gänzlich unlöslich ist.

Für die Entsäuerung mit Alkohol hat sich Bollmann eine ganze Reihe von Verfahren schützen lassen.[13])

Um das Mitlösen von Neutralöl bei der Alkohol-Entsäuerung zu vermeiden, behandelt Bollmann das Rohöl erst mit stark verdünntem Alkohol und läßt hierauf erst stärkeren Alkohol auf das Oel einwirken.

Nach dem Zusatzpatent 392 989 soll die Löslichkeit des Neutralöles in starkem Alkohol um so geringer sein, je mehr freie Fettsäure in dem Alkohol gelöst ist. Er empfiehlt, dem nach DRP. 392 988 mit verdünntem Alkohol gewonnenen Extrakt eine gewisse Menge Fettsäure zuzusetzen und erst dann die Waschung mit konzentriertem Alkohol vorzunehmen.

Auf die älteren Vorschläge von Borrmann, Kubierschky usw. soll hier nicht eingegangen werden, da diese genügend bekannt sind.

Ein neuartiges Lösungsmittel für die Fettsäuren hat die I. G. Farbenindustrie vorgeschlagen.[14]) Das Rohöl wird mit Ameisensäureestern, insbesondere mit Methylformiat behandelt, z. B. wird Sesamöl mit 10 % freier Fettsäure mit dem dreifachen Volumen Methylformiat behandelt. Die Fettsäure geht in Lösung und das zurückbleibende Oel enthält nur noch 0,2 % Fettsäure. Demnach hätte Methylformiat tatsächlich eine sehr erhebliche Lösungskraft für Fettsäuren. Leider ist nicht angegeben, ob und wieviel Neutralöl ebenfalls in Lösung gegangen ist. Ferner fehlt die

[12]) AP. 1 685 195, FP. 593 929.
[13]) DRP. 345 350, 392 988, 392 989 usw.
[14]) DRP. 471 076, EP. 291 817, AP. 1 732 371.

Angabe darüber, ob auch die übrigen Verunreinigungen des Oeles, ähnlich wie bei Anwendung von Alkohol Aceton usw., gelöst werden.

Jedenfalls ist mit den früher vorgeschlagenen Lösungsmitteln eine so weitgehende Entsäuerung in einem einzigen Arbeitsgang nicht zu erreichen. Das neue Lösungsmittel hätte noch den Vorteil, daß es leicht aus Kohlenoxyd und Methylalkohol gewonnen werden kann und einen niedrigen Siedepunkt hat.

Ein Verfahren, das zwar nicht ganz in die behandelte Gruppe gehört, infolge der Anwendung von Lösungsmitteln jedoch ebenfalls hier besprochen werde, ist die Entsäuerung mit ammoniakhaltigem Alkohol nach Wilhelm (Stralsund).[15] Die Entsäuerung wird in folgender Weise ausgeführt. Das Oel wird mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel versetzt, das die Fettsäuren, Harze und Schleimkörper gänzlich, das Neutralöl unvollständig löst. Nach Zusatz von etwas Wasser und Ammoniak wird das Gemisch erhitzt zwecks Bildung einer Emulsion. Hierauf wird durch Abkühlen Trennung in zwei Schichten, eine obere, die das Neutralöl enthält und eine untere, die aus der Lösung der Fettsäure usw. besteht, bewirkt. Das Neutralöl wird vom mitgerissenen Lösungsmittel durch Destillation befreit. Die untere Schicht, die die Fettsäure als Ammoniumsalz enhält, wird ebenfalls vom Lösungsmittel abdestilliert. Beim Abdestillieren des Alkohols zersetzt sich geichzeitig die Ammoniakseife in Fettsäure und Ammoniak, das mit dem Lösungsmittel übergeht. Z. B. wird das Rohöl mit 4—10 % Wasser enthaltendem Alkohol und 3 % Ammoniak behandelt.

Im Zusatzpatent EP. 289 801 schlägt Wilhelm vor, außer dem Alkohol und Ammoniak auch noch ein Fettlösungsmittel, z. B. Benzin, zuzusetzen. Nach erfolgter Entsäuerung soll noch etwa 1 % Magnesiumsulfat hinzugefügt werden; z. B. werden 100 kg Rohöl in 100 kg Benzin gelöst und hierauf das halbe Volumen Wasser, das halbe Volumen Alkohol und 3 % Ammoniak hinzugefügt. Die weitere Behandlung erfolgt wie nach dem Hauptpatent.

Die Rückgewinnung der verschiedenen Lösungsmittel wird nicht gerade eine einfache Sache sein. Der Zusatz von Benzin hat natürlich den Zweck, die unmittelbare Behandlung der Miscella zu schützen.

## Weitere Raffinationsverfahren, bei denen die Fettsäuren im Gemisch mit den Oelverunreinigungen erhalten werden.

Ein eigenartiges Entsäuerungsverfahren hat Leimdörfer[16]) erfunden. Er will die Fettsäuren aus den Rohölen durch pulverförmige Adsorptionsmittel entfernen. Als solche werden poröse Stoffe verwendet, die vorwiegend die Fettsäuren adsorbieren, während sie völlig ohne Ein-

[15]) DRP. 425 124, 451 360, EP. 226 767, 289 801.
[16]) FP. 680 129.

wirkung auf die Glyceride sind. Das selektive Adsorptionsvermögen dieser Stoffe wird durch Durchleiten eines elektrischen Stromes bzw. durch Fixieren von chemischen Reagenzien auf diesen Körpern (Alkali, Ammoniak und dergl.) gesteigert.

Beispiele: Gemahlene Kohle oder Bimsstein wird mit dem positiven Pol einer elektrischen Stromquelle verbunden. Hierauf filtriert man über diese Pulverschicht Olivenöl mit z. B. 5 % freier Fettsäure. Nach zwei bis drei Filtrationen soll das Oel neutral sein.

Man läßt saures Butterfett über Kohlepulver filtrieren, das mit Ammoniak gesättigt worden ist.

Als Adsorbens kann ferner Silicagel, das mit Propylalkohol angefeuchtet wurde, Bleicherde, die mit ammoniakhaltigem Glykol befeuchtet war etc. verwendet werden. Nach dem Patent sollen 3 g Silicagel, mit Propanol angefeuchtet, 100 g Olivenöl, Säurezahl 1,84, in ein Oel von reinem Geschmack — aber mit nicht angegebener Säurezahl — verwandeln. Ebenso sollen 2 % Bleicherde, mit ammoniakhaltigem Glykol befeuchtet, ein Sojaöl mit 50 % Fettsäure (!) in ein „brauchbares Raffinat" verwandeln.

Das Verfahren sei auch für die Abtrennung der freien Fettsäuren während der Oelextraktion geeignet: Gibt man Ammoniakgas in den Extraktionsapparat, so ist die Trennung der Fettsäuren nur unvollständig. Die Reaktion wird dadurch behindert, daß Ammoniakgas Fettsäuren nur unvollständig in die Ammoniumseifen überführt; verwendet man wässeriges Ammoniak, so wird wiederum die Extraktion des Oeles durch das Benzin behindert. Alle diese Schwierigkeiten will Leimdörfer in der Weise beheben, daß er für die Verseifung der Fettsäuren ein Gemisch von Wasserdampf und gasförmigem Ammoniak anwendet. Dabei soll die Umwandlung der Fettsäuren in die Ammoniumseifen vollständig sein. Die Seife soll sich über dem Extraktionsmaterial abscheiden, während die Oelextraktion unbehindert weitergeht.

Wie man sieht, handelt es sich hier nicht um ein Verfahren, sondern um eine ganze Serie. Zu vermuten ist, daß die „vollständige" Entsäuerung ausschließlich auf Konto des zugesetzten Alkalis kommt. Adsorptionsmittel, auch die aktivsten, haben ein so geringes selektives Adsorptionsvermögen gegenüber Fettsäuren, daß es völlig aussichtlos ist, auf dem von Leimdörfer bezeichneten Wege Oele raffinieren zu wollen, auch dann nicht, wenn man die Adsorptionsmittel an eine elektrische Stromquelle anschließt.

A. Schwarcman (Spencer, Kellog, Inc.)[17]) fand, daß man den Oelverlust bei der Raffination vermindern kann, wenn man nach der Entsäuerung das Gemisch etwa eine Stunde der Ruhe überläßt und dann mit einer konzentrierten Wasserglaslösung verrührt. Das Wasserglas soll die Seife in eine körnige Form überführen, sodaß die Menge des okkludierten Oeles verringert wird.

Die By-Products Recovery Cy[18]) will den Oelverlust beim Entsäuern (von Cottonöl) dadurch herabsetzen, daß die Einwirkung der Lauge in zwei Stufen vorgenommen wird. Es wird erst so viel Lauge

[17]) AP. 1 692 226.
[18]) AP. 1 619 486.

zugesetzt, als der vorhandenen freien Fettsäure genau entspricht. Hierauf wird der Soapstock sofort durch Schleudern abgetrennt. Das Oel wird nunmehr mit weiteren Mengen Alkali behandelt, um die noch vorhandenen Verunreinigungen auszuscheiden. Es soll auf diese Weise ein Oel von hellerer Farbe, als bei einmaliger Zugabe des Gesamtalkalis erhalten werden, bei geringerem Raffinationsverlust.

Wie man sich leicht überzeugen kann, sind schon die ersten durch Lauge ausfällbaren Soapstockanteile so dunkel gefärbt, daß es sehr zweifelhaft erscheint, ob es tatsächlich möglich ist, durch fraktionierte Entsäuerung von Cottonöl nennenswerte Verbesserungen zu erreichen. Nach den mit „dünner" Lauge gemachten Erfahrungen wäre es immerhin denkbar, eine Trennung in der Weise vorzunehmen, daß man erst die Hauptmenge der Fettsäuren mit stark verdünnter Lauge entfernt und hierauf mit starker Lauge die Verunreinigungen koaguliert und die letzten Fettsäurereste verseift.

Lemmens[19]) versucht die Verseifung von Neutralöl bei der Laugen-Raffination dadurch zu vermeiden, daß er nicht die Lauge zum Oel, sondern umgekehrt das Oel unter die Lauge zufließen läßt. Er geht von der Voraussetzung aus, daß bei der üblichen Art der Entsäuerung, bei der die konzentrierte Lauge in das zu entsäuernde Oel zugegeben wird, infolge ungenügender Berührung der Lauge mit der zu neutralisierenden Fettsäure, die Lauge Zeit findet, auch das Neutralöl anzugreifen und zu verseifen. Wenn man aber das Gemisch von Neutralöl und Fettsäure in fein verteilter Form unter eine Schicht von verdünntem Alkali einführt, so wird die Fettsäure gebunden, während das Neutralöl nach oben schwimmt und auf diese Weise dem Angriff der Lauge sofort entzogen wird.

Das Verfahren wird in einem offenen Kessel ausgeführt, das am Boden ein mit mehreren Düsen versehenes Oelzuleitungsrohr enthält. Das Oel fließt kontinuierlich durch die Düsen zu, durchströmt die Lauge, wird hierbei entsäuert und sammelt sich als neutrales Oel über der Lauge an.

Alfred Eisenstein hat die Beobachtung gemacht, daß Seife an ihrer Oberfläche Fettsäuren leichter zu adsorbieren vermag als neutrales Oel und hat hierauf ein Verfahren zur Entfernung der Fettsäuren aus Oelen aufgebaut.[20])

Als Seife, die zum Adsorbieren der Fettsäuren dienen soll, kann man eine im normalen Siedeprozeß gewonnene Natron- oder Kaliseife verwenden. Man kann sie sich auch durch Neutralisation eines Teiles der freien Fettsäuren bilden. Ferner kann man dazu den gewöhnlichen Soapstock heranziehen und das in diesem emulgierte neutrale Oel gegen Fettsäure austauschen. Man kann auch die direkte Adsorption mit dem Austausch kombinieren, indem man zuerst durch teilweise Neutralisation Seife bildet, welche einen weiteren Anteil der freien Fettsäure adsorbiert, worauf man den Rest der freien Fettsäure durch vollständige Neutralisation mit Alkali in einen Seifenfluß verwandelt, der natürlich neutrales Oel adsorbiert enthält. Diesen gibt man in eine zweite Partie saures Oel,

[19]) EP. 197 974.
[20]) DRP. 458 198.

worauf man diese durch Austausch ihrer freien Fettsäuren gegen das Neutralöl des Seifenflusses entsäuert.

Das im Seifenfluß eingeschlossene Oel wird in folgender Weise entfernt: Man unterschichtet das Oel mit einer wässrigen Salzlösung, deren Dichte nahezu gleich oder etwas kleiner ist als die Dichte des Soapstocks, die aber soviel Salz enthalten muß, daß die Seife darin unlöslich ist. Die Seife sinkt in der verdünnten Salzlösung unter, während sich das Oel oben ansammelt.

Ob dieses Verfahren nicht auf einem Beobachtungsirrtum beruht? Ist nicht eher anzunehmen, daß der Soapstock in Gegenwart von freier Fettsäure saure Seifen bildet? Allerdings wird auch in diesem Falle der Soapstock „entsäuernd" wirken.

Die aufgezählten Verfahren müssen als vergebliche, mehr oder weniger hoffnungslose Versuche zur Lösung des schwierigen Raffinationsproblems betrachtet werden. Es mag sein, daß das eine oder das andere dieser Verfahren tatsächlich gewisse Vorteile gegenüber der üblichen Alkalientsäuerung aufzuweisen hat. Aber das große Problem, das vor allem darin besteht, eine von den lästigen Begleitstoffen des Rohöles freie, reine Fettsäure ohne Verluste an neutralem Oel zu gewinnen, wird durch diese Verfahren in keiner Weise gelöst.

Erst in den letzten Jahren hat man erkannt, daß das Problem der Raffination ganz anders angepackt werden muß. Das Ziel, das man sich gestellt hat, bestand darin, eine völlig reine Fettsäure zu gewinnen und den Oelverlust gänzlich auszuschalten. Man war sich darüber im klaren, daß dieses Ziel auf den bisher beschrittenen Wegen nicht erreicht werden kann. Die Gewinnung einer reinen, möglichst 100 %igen Fettsäure hat sich auch zu einem akuten wirtschaftlichen Problem entwickelt, nachdem der Preissturz des Glycerins eine Aufarbeitung der Unterlaugen der Seifenfabriken immer weniger rentabel gestaltet hat. Die Seifensieder bevorzugen heute hochgespaltene Fettsäuren, welche sie mit Soda statt mit der viel teureren Natronlauge verseifen können. Eine normale, große Mengen neutrales Oel enthaltende Fettsäure ist deshalb für den Seifensieder weniger wertvoll als ein neutralölfreies Produkt.

Der steigende Verbrauch an weißen oder hellen Seifen (namentlich in Deutschland) hat die Anwendung der meist dunkel gefärbten Fettsäuren der Oelraffinerien ebenfalls erschwert.

Ein zweiter wichtiger Faktor, der die Oelraffinerien zwang, nach neuen Raffinationsverfahren zu suchen, war die abnehmende Rentabilität des Raffineriebetriebes. Um praktisch ein Beispiel zu nennen, ist es schwierig, ein Erdnußöl mit einem Fettsäuregehalt von mehr als 5 % mit einem besseren Fettsäurefaktor als 1,8 zu verarbeiten; mit diesem Faktor soll das Verhältnis der ursprünglichen Fettsäuremenge zu der nach der Raffination anfallenden bezeichnet werden. Es wäre vielleicht möglich, diesen Faktor etwas zu verbessern, aber bei dem Arbeitstempo einer modernen Großraffinerie und den täglich durchzusetzenden Mengen ist es praktisch nicht möglich, den Durchfluß des Materials durch längeres Absitzenlassen

oder sonstige komplizierte Emulsions-Trennungsmethoden zu stauen. Es war deshalb eine dringende Notwendigkeit, Methoden zu finden, die mit einem Entsäuerungsfaktor von wenig über 1 arbeiten und von der anfallenden Soapstockfettsäure, die in ihrer üblichen Form nur einen geringen Handelswert hat und meistens, um sie überhaupt loszuwerden, noch chemisch gebleicht werden muß, loszukommen.

Es gelang überraschend gut, das Problem zu lösen, und zwar durch die Einführung des Destillationsprinzips.

## Verfahren zur Entsäuerung von Oelen durch Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck.

### Destillation mit Naßdampf.

Daß Fettsäuren durch Erhitzen im Wasserdampfstrome abgetrieben werden können, ist durchaus nicht neu. Bereits im Jahre 1906 schreibt Hefter[21]) folgendes:

„Das Entfernen der in Oelen enthaltenen freien Fettsäuren durch Abdestillieren (Abblasen) ist deshalb möglich, weil die Fettsäuren — speziell die niederen Glieder der Fettsäurereihe — im Wasserdampfstrome flüchtig sind, die Neutralfette dagegen so gut wie nicht destillieren. Das Verfahren des Verflüchtigens der freien Fettsäuren ist aber nur in der Cocosfettfabrikation üblich und wird auch hier vielmehr zur Geruchlosmachung des Cocosöles denn als Entsäuerungsmittel angewandt."

Stas[22]) erkannte bereits im Jahre 1865, daß die nicht flüchtigen Fettsäuren mit Wasserdampf bei wesentlich niedrigeren Temperaturen destillierbar sind als Neutralöl, und zwar Palmitinsäure bei 170—180°, Oelsäure bei 200—210° und Stearinsäure bei 230—240° (100 mm Druck).

Weshalb man das seit so langer Zeit bekannte und im Prinzip richtig erkannte Verfahren erst in den letzten Jahren zu einer praktisch brauchbaren Entsäuerungs-Methode ausgestaltet hat, ist wirklich sehr schwer zu sagen; es sei denn, daß man die Anwendung der sehr hohen, hierzu erforderlichen Temperaturen gescheut und auch gefürchtet hat, daß ein passendes Material für die Apparatur nicht auffindbar sein wird. Alle diese Fragen sind heutzutage restlos gelöst und es gibt sogar eine ganze Reihe von konkurrierenden Destillationsverfahren, die vielfach ausgezeichnet arbeiten und tadellose Fettsäuren bei so gut wie gar keinem Neutralölverlust ergeben.

### Das Wecker-Verfahren.[23])

Das Verfahren besteht (laut Patent) in folgendem: In das unter niedrigem Druck auf hohe Temperaturen, zweckmäßig 250—280°, bei leicht flüchtigen Fettsäuren zweckmäßig z. B. auf 220—250°, bei sehr starker Luftleere (15 bis

[21]) Hefter's Technologie der Oele und Fette, Bd. I, S. 654.

[22]) Ubbelohde-Goldschmidt, Handb. d. Oele und Fette, 1. Aufl. Bd. III, S. 175.

[23]) DRP. 397 332.

30 mm Hg) auf 200—250° erhitzte Oel werden Flüssigkeiten wie Wasser, Benzol usw. in möglichst feiner Verteilung eingeleitet oder eingeblasen, wobei gegebenenfalls als Transportmittel neutrale Gase, wie überhitzter Dampf oder auch trockener Sattdampf dienen können. Die eingespritzten Flüssigkeitsteilchen kommen in dem hoch erhitzten Oel augenblicklich zur heftigen Expansion, indem das Oel auf die fein verteilten Flüssigkeitstropfen gewissermaßen als Verdampfer und gleichzeitig als Ueberhitzer für den gebildeten Dampf wirkt. Die Folge dieser heftigen und explosionsartigen Verdampfung innerhalb des Oeles ist ein augenblickliches Austreiben und Ueberdestillieren der Fettsäuren. Die in Form eines dichten Nebels abziehenden Fettsäuren haben eine Temperatur von 120—150°.[24]) Das Verfahren wird unter Anwendung eines niederen Druckes von z. B. 30—40 mm (oder größerem Vakuum) ausgeführt.

Die Patentansprüche dieses Verfahrens, das heute unter den Destillationsverfahren eine dominierende Stellung einnimmt, lauten:

1. Verfahren zur Abtrennung von flüchtigen Stoffen von schwerer oder nicht flüchtigen, z. B. von Fettsäuren aus Oelen oder Fetten, dadurch gekennzeichnet, daß in das auf höhere Temperatur, zweckmäßig z. B. 220 bis 280° erhitzte, unter niederem Druck stehende Gut, z. B. das Oel, geeignete Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol, Alkohol usw., in feiner, vorteilhaft nebelartiger Verteilung und zweckmäßig im vorgewärmten Zustande eingeleitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger der fein verteilten Flüssigkeit neutrale Gase, wie Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder überhitzter Dampf oder Gemische solcher, zweckmäßig mit erhöhter Temperatur verwandt werden.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger der fein verteilten Flüssigkeit ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff verwandt wird, das aus dem von Sauerstoff befreiten Abgasen von Kesselfeuerungen und dergl. Anlagen gewonnen wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nassen Sattdämpfe geeigneter Flüssigkeiten oder ihre Mischung mit überhitzten Dämpfen oder neutralen Gasen verwandt werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Produkte in kontinuierlichem Strome durch hintereinander geschaltete Reaktionsgefäße von zweckmäßig geringer Füllung und solcher Regelung der Geschwindigkeit geleitet werden, daß die abfließenden Produkte von den flüchtigen Anteilen praktisch befreit sind.

Apparatur des Wecker-Verfahrens. Diese ist, wie aus der Patentbeschreibung hervorgeht, für kontinuierliche Arbeit eingerichtet. Der Vorteil der kontinuierlichen Arbeit besteht darin, daß jeweils nur geringe Mengen Rohöl den Apparat durchlaufen und demnach auch die Zeitdauer der Einwirkung der hohen Temperaturen auf das Oel entsprechend eingeschränkt wird. Der ganze Prozeß spielt sich mit kleiner Kapazität in kurzer Zeit ab.

[24]) Die Temperatur ist in Wirklichkeit etwas höher.

Das Rohöl fließt durch einen Wärmeaustauscher, dessen Aufgabe es ist, das Rohöl durch das aus dem Apparat abfließende, noch heiße Oel anzuwärmen. Nun tritt das Rohöl in den Destillationsapparat, der im wesentlichen aus einem liegenden, unter Vakuum befindlichen Gefäß aus entsprechendem Metall besteht (siehe Fig. 3). Der Apparat ist derartig konstruiert, daß das Oel in relativ dünner Schicht durch entsprechende Anordnung (Querwände etc.) auf einen längeren Weg, als der Normallänge des Apparates entspricht, den Apparat durchläuft, wobei das Oel

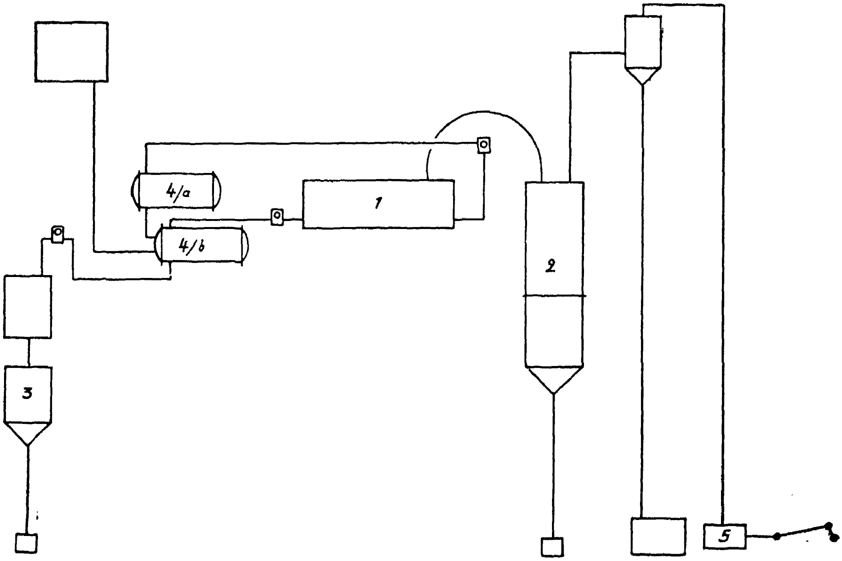



Fig. 3.
Oel-Entsäuerung nach Wecker.

1 = Entsäuerungsapparat. 4 a u. b = Vorwärmer.
2 = Fettsäurekühler und Vorlage. 5 = Luftpumpe.
3 = Vorlage für entsäuertes Oel.

in gleichmäßiger Verteilung mit nassem Dampf behandelt wird. Im allgemeinen bleibt das Oel nur 4 Minuten im Apparat, jedoch wird die Länge der Einwirkung um so größer sein, je weitgehender man die Entsäuerung treiben will bzw. je höher der Fettsäuregehalt des Oeles ist. Das ausfließende heiße Oel gibt einen wesentlichen Teil seiner Wärme im Wärmeaustauscher an das zufließende Rohöl ab.

Die Fettsäuren und die übrigen flüchtigen Anteile werden durch eine besonders geformte Fettsäurebrüdenleitung in den Kondensator geleitet, worin die Temperatur noch hoch genug ist, um nur die Fettsäuren zu kondensieren und die leichter flüchtigen Stoffe weitergehen zu lassen.

Das Einführen des nassen Wasserdampfes in den Apparat geschieht durch Düsenrohre, durch die unter leichtem Ueberdruck Naßdampf unter das Oel zugeführt wird. Eine Apparateeinheit ist mit einer ganzen Reihe

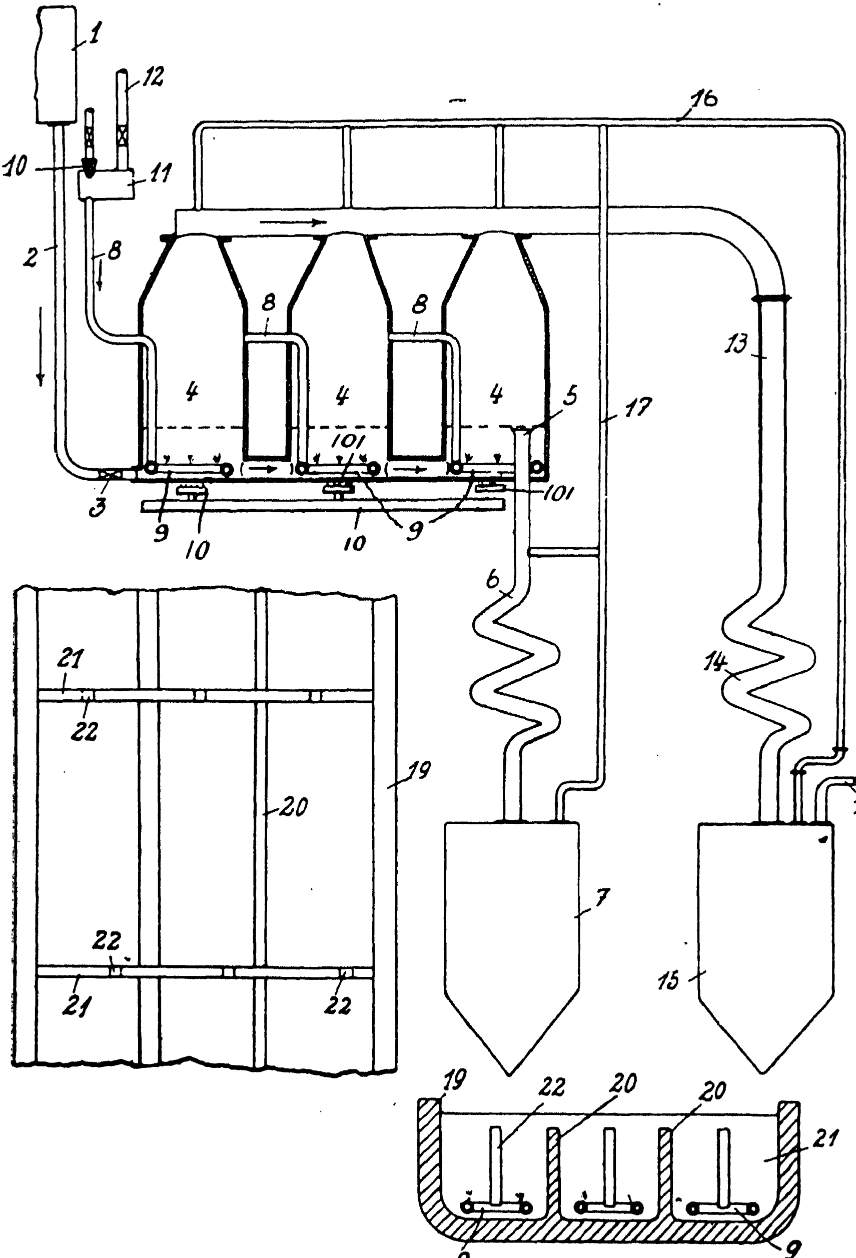



Fig. 4.
Oelentsäuerung nach Wecker.

solcher Düsen versehen. Die Konstruktion einer solchen Düse ist aus dem EP. 313 254 der I. G. Farbenindustrie zu ersehen. Der nasse Dampf wird unter Druck erzeugt und dann unter das Oel zugeführt.

Eine weitere Ausführungsform des Wecker-Apparates ist aus Fig. 4 zu ersehen.[25]) Das zu behandelnde Oel gelangt in die Reaktionskammer 4 vom Behälter 1 durch die Leitung 2 und das Ventil 3. Hier wird das Material erhitzt, fließend von einer Kammer zu anderen durch das Ueberlaufrohr 5 in den Kühler 6 und das Sammelgefäß 7. Der Naßdampf wird in Form eines Nebels durch das Rohr 8 und die Zerstäuber 9 eingeleitet und kommt mit dem hocherhitzten Oel unter Vakuum in Berührung. Das Wasser wird durch die Düsen 10 vernebelt, gegebenenfalls vermischt mit überhitztem Wasserdampf, der durch 12 eintritt. Die Dämpfe der flüchtigen Oelbestandteile entweichen durch die Brüdenleitung 13 in den Kühler 14, wo sie kondensiert werden, um sich dann in 15 anzusammeln. Sämtliche Elemente der Apparatur stehen miteinander durch die Vakuumleitung 16 und 17 in Verbindung. Das Rohr 18 führt zur Luftpumpe.

Das Reaktionsgefäß ist durch die Zwischenwände 19 und die Querrippen 20 und 21 in eine Reihe von Abteilungen geteilt und das Oel fließt durch die Oeffnungen 22. Der Boden der Reaktionskammer, die entweder von außen mit Gas oder auch durch Elektrizität oder auf sonst eine Art geheizt wird, besteht aus dickwandigem, gut leitendem Metall, z. B. aus einer Aluminiumlegierung; auch muß das Metall gegen Fettsäuren widerstandsfähig sein.

Es sind Apparateinheiten gebaut worden für eine Leistung von 24 t Rohöl in 24 Stunden, es sind aber bereits auch solche gebaut worden für eine Leistung von 100 t Oel in 24 Stunden. Die Apparatur wird von der Veredelungs-Gesellschaft für Oele und Fette, Frankfurt a. M., geliefert.

Die Heizung des Oeles auf die erforderlichen hohen Temperaturen — der einzige Nachteil sämtlicher Fettsäure-Destillations-Verfahren — erfolgt meistens durch Gas- oder Heißwasserheizung; man kann aber auch Oelheizung usw. verwenden.

Ueber die Wirkung des Naßdampfes bei der Wecker-Entsäuerung geben folgende Ausführungen eine gewisse Aufklärung:

Bei Laboratoriumsversuchen wurden folgende Vergleichswerte gefunden:

Tabelle 1.

Destillation von Knochenölfettsäuren.

1. Normale Vakuumdestillation ohne Hilfsmittel:

Bei 3 mm Druck gehen über:

| | | |
|---|---|---|
| bei 180—205° | 8 % | |
| bei 205—210° | 80 % | |
| bei 210—215° | 91 % | |
| bei 230° | 98 % | der Fettsäuren. |

[25]) AP. 1 766 863.

Bei 5 mm Druck gehen über:

| | | |
|---|---|---|
| bei | 208—210° | 35 % |
| bei | 220° | 78 % |
| bei | 235° | 96 % |

Bei 27 mm Druck gehen über:

| | | |
|---|---|---|
| bei | 210—240° | 28 % |
| bei | 250° | 70 % |
| bei | 260° | 98 % |

Bei 35 mm Druck gehen über:

| | | | |
|---|---|---|---|
| bei | 220—260° | 8 % | |
| bei | 275° | 50 % | |
| bei | 280° | 84 % | teilweise pyrogene Zersetzung |
| bei | 295° | 98 % | |

B. Wecker-Destillation.

Bei 8 mm Druck gehen über:
Siedebeginn 160°
bei 210° alles restlos übergegangen.

Bei 20 mm Druck gehen über:
Siedebeginn 170°

| | | |
|---|---|---|
| bis | 210° | 70 % |
| bei | 210—230° | 100 % |

Die entsprechenden Zahlen für die Destillation von Knochenölfettsäuren mit überhitztem Wasserdampf bei gleichen Druckverhältnissen fehlen leider. Sie werden im wesentlichen mit den Wecker-Zahlen übereinstimmen, nur wird das Destillationstempo ein erheblich geringeres sein.

Zur Einreihung des Wecker-Verfahrens in den Gang einer modernen Oel-Raffination sei folgendes gesagt:

Prinzipiell verzichtet die Wecker-Entsäuerung darauf, ein Vollraffinationsverfahren für Oele sein zu wollen. Und zwar weil es bei den heutigen Ansprüchen speziell an die Helligkeit der Raffinate nur mit Schwierigkeiten möglich ist, eine einwandfreie hochgradige Reinigung der Oele ohne Alkalibehandlung auszuführen. Vielleicht wird das möglich sein, wenn die Verfahren zur Entschleimung der Oele, über die weiter unten berichtet wird, eine weitere Vervollkommnung und Einführung in die Raffinerien finden werden. An sich ist es allerdings bei guten Rohölen oder nicht zu hohen Ansprüchen an die Farbe möglich, auf die Laugennachentsäuerung zu verzichten, und zwar, wenn man das Oel durch Vorreinigungsmethoden von den wesentlichen Verunreinigungen, wie Farb- und Schleimstoffe befreit, das Oel dann im Wecker-Apparat entsäuert und anschließend im kontinuierlichen Strom desodorisiert. Doch zieht es Wecker im allgemeinen vor, die Endraffination mit Alkali vorzunehmen, weil dadurch am leichtesten die notwendige Raffinationsintensität erreicht wird und weil andererseits das restlose Entsäuern ein

allzu langes Verbleiben des Oeles im Apparat erfordern würde. Aus diesem Grunde wird das Wecker-Verfahren der Laugenraffination vorgeschaltet, wobei die Rohöle in erster Phase mittels Wasserdampfdestillation auf ungefähr ein Zehntel ihres Fettsäuregehalts entsäuert werden, also z. B. ein Erdnußöl mit 5 % Fettsäuregehalt auf 0,5 %.

Es wird durch diese Vorschaltung des Destillationsverfahrens erreicht, daß nur niedrigsäurige Oele zur Laugenraffination gelangen, was für die Einfachheit der Betriebsführung natürlich von großer Wichtigkeit ist. Diesen Säurerest läßt Wecker auch mit Absicht im Oel zurück, damit die für die Wirkung der Natronlauge erforderliche Menge Fettsäure zur Seifenbildung zur Verfügung steht, deren Reinigungskraft, wie bekannt, von keinem anderen Mittel erreicht wird. Die Behandlung mit Natronlauge erfolgt in den meisten Fällen direkt anschließend an die Destillationsentsäuerung in der üblichen Weise. Hervorzuheben ist, daß infolge der Reduktion des Fettsäuregehalts und der bei der hohen Temperatur stattfindenden teilweisen Koagulation des Schleims usw. die Emulsionsbildung bei der Laugenraffination herabgemindert wird. Nach der Laugenbehandlung wird das Oel in üblicher Weise entfärbt und desodorisiert (eine partielle, jedoch nicht vollständige Desodorisierung findet bereits bei den hohen Temperaturen der Destillationsentsäuerung statt). Die Destillat-Fettsäuren werden bei vorgereinigten Oelen fast farblos unmittelbar gewonnen.

Die nachfolgenden Betriebszahlen sind einer Veröffentlichung von Keutgen[27]) entnommen. (Einige Korrekturen zu den Keutgen-Zahlen sind in den Tabellen berücksichtigt worden.)

Tabelle 2.

Verbrauch für 1000 kg Rohöl:

| | Wärmeverbrauch in kg Koks berechnet kg | Vorwärme- und Einspritzdampf kg | Kraft kWh | Kühlwasser $m^3$ | Löhne für 1—4 Apparate Arb.-Std. | Restgehalt an freier Fettsäure n. Behandlg. % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Palmkernöl, 5,8 % freie Fettsäure . . . . | 30 | 120 | 6[28]) | 6 | 1 | 0,5 |
| Erdnußöl, 3,9 % freie Fettsäure . . . . | 35 | 140 | 6[28]) | 6 | 1 | 0,4 |
| Erdnußöl, 10 % freie Fettsäure . . . . | 35 | 170 | 6[28]) | 6 | 1 | 1,0 |
| Sesamöl, 3,2 % freie Fettsäure . . . . | 35 | 145 | 6[28]) | 6 | 1 | 0,35 |
| Cocosöl, 4,6 % freie Fettsäure . . . . | 30 | 120 | 6[28]) | 6 | 1 | 0,45 |

[27]) Seifensied.-Ztg. 1929, Nr. 2/3.
[28]) Einschließlich Kraftbedarf für Heizung.

Diese Ziffern werden durch die folgenden Angaben über Ausbeute und Qualität der erhaltenen Produkte ergänzt:

Tabelle 3.

Je 100 kg Rohöl ergeben:

| | Entsäuertes Oel kg | Restgehalt an freier Fettsäure % | Anfall an Fettsäure kg | Gehalt der Fettsäure[29]) % | Totalverlust | % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Palmkernöl, 5,8 % freie Fettsäure . . . . | 94,35 | 0,50 | 5,65 | 94 | keiner | 100 |
| Erdnußöl, 3,9 % freie Fettsäure . . . . | 96,30 | 0,40 | 3,70 | 97/98 | „ | 100 |
| Erdnußöl, 10 % freie Fettsäure . . . . | 90,20 | 0,50 | 9,80 | 98/99 | „ | 100 |
| Sesamöl, 3,2 % freie Fettsäure . . . . | 97,00 | 0,35 | 3,00 | 97/98 | „ | 100 |
| Cocosöl, 4,6 % freie Fettsäure . . . . | 95,55 | 0,45 | 4,45 | 94 | „ | 100 |

Auf rein rechnerischem Wege gelangt Lederer[30]) zu einer vollen Bestätigung für die von Keutgen und von Wecker angegebenen Zahlen für die Temperatur der Fettsäuredestillation (ca. 180°). Er zeigt zunächst, daß, wenn man einer Tonne Oel, das auf 250° erhitzt ist, 150 kg Wasser von etwa 80° zuführt, das Oel in seiner Temperatur um rund 88° sinken würde, einer Wärmeabgabe von etwa 45 Cal. je kg Oel entsprechend, d. h. man müßte jeder Tonne Oel 45 000 Cal. zuführen, um die Wärmebilanz zu erhalten.

Die Siedepunkte der drei wichtigsten Fettsäuren: Stearinsäure, Oelsäure, Palmitinsäure sind:

| | Stearinsäure | Oelsäure | Palmitinsäure |
|---|---|---|---|
| bei 40 mm Druck | 267° | 260° | 252° |
| bei 20 mm Druck | 247° | 239° | 231° |

Der Siedepunkt eines Fettsäuregemisches — und um ein solches handelt es sich in der Praxis — läßt sich nicht einfach nach der Mischungsregel berechnen. Lederer führt darüber folgendes aus:

„Bekanntlich wird der Siedepunkt von ineinander löslichen Stoffen stark heraufgesetzt, u. U. sogar über den Siedepunkt der höhersiedenden, reinen Substanz. Graphisch sieht z. B. das Bild bei Stearinsäure-Palmitinsäure-Gemischen schematisch etwa folgendermaßen aus: (s. Fig. 5).

Es entspricht also der Siedepunkt des Gemisches nicht den (in der Figur gestrichelt gezeichneten) nach der Mischungsregel errechneten Werten. Die Ueberhöhung läßt sich annähernd — aber keineswegs exakt — unter der An-

[29]) Bei Titration auf Grund eines Mol.-Gewichts von 282 bei flüssigen Oelen, 210 bei Weichfetten.

[30]) Seifensied.-Ztg. 1929, Nr. 30.

nahme der Gültigkeit der bekannten vant' Hoff'schen Siedepunktserhöhungs-Formel berechnen und ergibt dann in dem genannten Fettsäuregemisch Werte, die nach (L e d e r e r s) Berechnungen 60° und darüber betragen können. Es steht dies in Uebereinstimmung mit der dem Praktiker bekannten Tatsache, daß die technischen Fettsäuren bei der Destillation unter 100 mm Druck mit der einfachen Menge überhitzten Wasserdampfes bei 310—320° sieden.

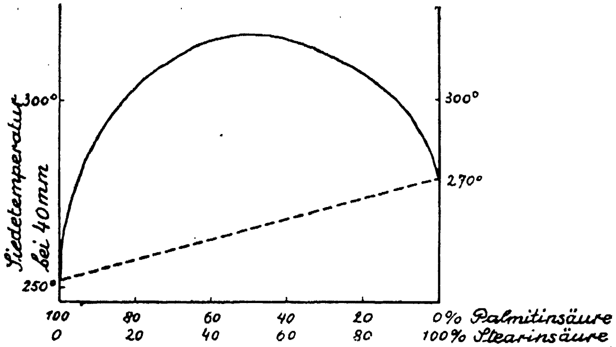



Fig. 5.
Siedetemperaturen von Palmitinsäure-Stearinsäure-Gemischen.

Zur Berechnung der Temperaturen der unter den Verhältnissen des W e c k e r - Verfahrens siedenden Fettsäuren müßten also zu den in der kleinen Tabelle angegebenen Zahlenwerten, etwa jenen der Stearinsäure, noch diese Siedepunktserhöhungen zugezählt werden, wodurch man auf die Zahlen 320 bis 340° käme. Andererseits werden aber bekanntlich die Siedepunkte der Fettsäuren durch Einblasen von Wasserdampf herabgesetzt und diese Herabsetzung hängt lediglich ab von der Menge des eingeblasenen Wasserdampfes, sodaß man z. B. auch schon bei 100° C mit Sattdampf jede Fettsäure destillieren könnte, wenn man nur genügend viel Wasserdampf durchströmen läßt. Natürlich ist aber der Prozeß der Destillation mit Sattdampf aus wirtschaftlichen Gründen unmöglich, wie folgende kleine Rechnung zeigt:

Stearinsäure hätte bei 100° C eine Dampfspannung von rund 0,02 mm. Ein Kubikmeter Stearinsäuredampf von 100° C würde daher bei einem Molekulargewicht der Stearinsäure von M = 284 das Gewicht haben: $\frac{0{,}01605 \cdot M \cdot 0{,}02}{T}$ worin T die absolute Siedetemperatur (100 + 273°) bedeutet.

Bei Einsetzen der Zahlen findet man das Gewicht zu rund $^1/_4$ g; ein Kubikmeter Wasserdampf von 100° hat aber unter Atmosphärendruck das Gewicht von 606 g. Nach dem D a l t o n'schen Gesetz der Partialdrucke sind die beiden Dämpfe (allerdings nur wenn sie den Gasgesetzen ideal gehorchen und absolut nicht in den noch vorhandenen Flüssigkeitsmengen löslich wären, was aber wenigstens annähernd der Fall ist) in jedem Kubikmeter im Verhältnis der oben errechneten Gewichte nebeneinander vorhanden, d. h. daß bei 100° unter Atmosphärendruck mit je 606 g Wasserdampf $^1/_4$ g Fettsäuredampf übergehen, oder daß man zur Destillation von 1 kg Fettsäure ungefähr 2500 kg Dampf benötigen würde.

Führt man aber die Berechnung unter den Verhältnissen des W e c k e r - Patents durch, so ergibt sich folgendes:

Auf eine Tonne Oel von, nehmen wir an, 10 % Fettsäuregehalt sollen 150 kg Wasserdampf (oder Wasser) verbraucht werden, d. h. auf je 1 kg Fettsäure

1,5 kg Dampf. Daraus läßt sich die Partialspannung p der Fettsäure bei 40 mm Gesamtdruck nach der obigen Gewichtsberechnungs-Formel, wenn $M_1 = 284$ das Molekulargewicht der Fettsäure, $M_2 = 18$ das des Wassers ist, durch die Proportion finden: $M_1 \cdot p : M_2 (40 - p) = 1 : 1{,}5$ (Verhältnis der angewendeten Mengen Fettsäuredampf zu Wasserdampf). Hieraus ergibt sich in unserem Falle $p = 1{,}62$ mm und eine Siedetemperatur von 186° C, also eine Herabsetzung gegenüber der trockenen Destillation von 267 auf 186°, d. s. rund 80°. Das ist aber — wenigstens größenordnungsmäßig — annähernd der gleiche Betrag, um den nach dem obigen die Zahlen der Tabelle infolge der Siedepunktserhöhung der Gemische hinaufzusetzen waren. In erster Annäherung sind also die in der Tabelle gegebenen Zahlenwerte diejenigen, welche für technische Fettsäuren unter den Bedingungen des Wecker-Verfahrens gelten werden. Wie man sieht, stimmen diese mit den Angaben von Keutgen in ausgezeichneter Weise überein."

Nach diesen Angaben Lederers erscheint es verständlich, daß die Fettsäuren im Wecker-Verfahren bei einer niedrigeren Temperatur abdestillieren, als ihrem eigentlichen Siedepunkt unter den betreffenden Drucken entspricht. Unaufgeklärt bleibt aber die Tatsache, daß die Destillation der Fettsäuren im Wecker-Verfahren viel schneller vor sich geht, als bei Anwendung von trockenem Dampf.

Zur Demonstration des Wecker-Verfahrens dient folgender Versuch: Unter Durchleiten von Kohlensäuregas oder überhitztem Dampf wird das Rohöl auf etwa 250° erhitzt; dabei findet eine langsame Destillation der Fettsäure statt. Wird aber die Kohlensäure vor dem Einblasen in das Oel durch eine Flasche mit warmem Wasser geleitet und auf diese Weise mit Wasserdampf und Tröpfchen beladen, so setzt plötzlich eine lebhafte Destillation ein, sodaß z. B. bei laboratoriumsmäßiger Destillation von 200 g Erdnußöl mit etwa 10 % freier Fettsäure innerhalb von wenigen Minuten etwa 90 % der Fettsäuren übergegangen sind. Die Destillationsgeschwindigkeit ist beim Einleiten der feuchten Kohlensäure etwa dreimal so groß wie unter Anwendung von trockenem Dampf.

Aehnlich liegen die Verhältnisse in der Praxis. Bei den Temperaturen und Drucken des Wecker-Verfahrens kann man auch mit überhitztem, trockenem Dampf die Oele ebenso weitgehend entsäuern, wie nach dem Expansionsprinzip unter Anwendung von Naßdampf. Aber das Wecker-Verfahren arbeitet schneller. Außerdem bezweckt die Anwendung des Naßdampfes, die Möglichkeit pyrogener Zersetzung auszuschließen. Nach den Eindrücken, die man aus der Beobachtung von mit trockenem und feuchtem Dampf arbeitenden Entsäuerungsanlagen gewinnt, muß als Tatsache betrachtet werden, daß beide Verfahren unter den Verhältnissen gleichen Druckes und gleicher Temperatur zwar eine qualitativ gleiche Leistung, d. h. ein Destillat gleicher Beschaffenheit ergeben, daß aber das Naßdampfverfahren das schnellere ist. Allerdings macht die Zuführung des Wassers eine gewisse zusätzliche Apparatur erforderlich.

Ueber das Wecker-Verfahren ist in der Fachliteratur lebhaft diskutiert worden. Die Diskussion drehte sich vorwiegend um die Patentfähigkeit des Verfahrens und um seine Wirtschaftlichkeit. Vor allem wurde die Frage öfter aufgeworfen, bei welchem Fettsäuregehalt die Destillation sich zu rentieren beginne. Da diese letztere Frage in

gleichem Maße sämtliche Destillationsverfahren, ob mit Trockendampf oder mit dem Expansionsprinzip arbeitend, betrifft und die Patentfähigkeit eine Frage ist, die technologisch ohne Interesse ist, so soll auf diese Literatur hier nicht hingewiesen werden.

Anschließend sei hier eine Unterlage für die Raffination von Cocosöl nach dem Wecker-Verfahren angegeben.

Tabelle 4.

Unterlagen für die Raffination von Cocosöl mit $5^1/_2$ % ffa.

I. Ausbeute.

Das Rohöl sei bei dem Wecker-Verfahren entsäuert auf 0,6 %, wobei Fettsäure mit 94 % ffa. anfallen soll:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Rohöl . . . . . . . . . . . . | 10 000 kg | = | 100,00 % |
| Fettsäure mit 94 % ffa. . . . . | 520 „ | = | 5,20 % |
| Soapstockfettsäure m. ca. 70% ffa. | 95 „ | = | 0,95 % |
| Bleichöl bei Verbrauch von $^1/_2$ % Bleicherde und 0,1 % Kohle . | 25 „ | = | 0,25 % |
| Raffinat . . . . . . . . . . | 9 315 „ | = | 93,15 % |
| Verlust . . . . . . . . . . . | 45 „ | = | 0,45 % |

II. Aufwand für 10 t Ausgangsmaterial:

Nachraffination, einschließlich Rückgewinnung des Bleichöles:

| | |
|---|---|
| Kaust. Soda . . . . . . . . | 13 kg |
| Schwefelsäure . . . . . . . . | 17 „ |
| Salz . . . . . . . . . . . . | 10 „ |
| Soda . . . . . . . . . . . . | 4 „ |
| Bleicherde . . . . . . . . . | 50 „ |
| Bleichkohle . . . . . . . . . | 10 „ |
| Filtration . . . . . . . . | 0,25 M pro t |
| Dampf . . . . . . . . . . | 8 t |
| Kraft . . . . . . . . . . . | 150 kWh |
| Löhne . . . . . . . . . ca. | 4 M pro t |

**Entsäuerung nach Lever Brothers.**[31])

Am 23. 5. 1923, also nur einige Tage nach der Anmeldung des Wecker-Patents, haben Lever Brothers ein Verfahren zur Abtreibung der Fettsäuren durch Destillation angemeldet, welches mit dem Weckerschen Verfahren eine gewisse Aehnlichkeit zeigt.

Das Verfahren EP. 224 928 besteht darin, daß das Rohöl zunächst mit sauren Bleicherden behandelt wird, um die koagulierbaren Verunreinigungen zu entfernen; hierauf wird das vorgereinigte Oel unter vermindertem Druck mit gesättigtem oder überhitztem Dampf behandelt, zwecks Abdestillierens der Fettsäuren und der übrigen flüchtigen Stoffe.

[31]) EP 224 928 und 242 316.

Das Verfahren ist kontinuierlich, ist also in dieser Hinsicht dem Wecker-Verfahren analog.

Im Zusatz-Patent 242316 verzichten Lever Brothers auf die Anwendung von überhitztem Dampf und führen die Destillation der Fettsäuren nur noch mit Frischdampf aus. Sie verwenden für die Entsäuerung den in Figur 6 abgebildeten Apparat, der Aehnlichkeit mit der Weckeranlage zeigt. Auch hier wird das Oel in dünner Schicht in einem langen und niedrigen Reaktionsgefäß, das durch Querwände in eine Reihe von Einzelkammern geteilt ist, kontinuierlich mit Naßdampf behandelt. Das Reaktionsgefäß a besteht aus einem widerstandsfähigen Material. Das Oel tritt bei b ein und verläßt den Apparat bei c; d ist die Eintrittsstelle für den Frischdampf, e die Austrittsstelle für den mit Fettsäure-

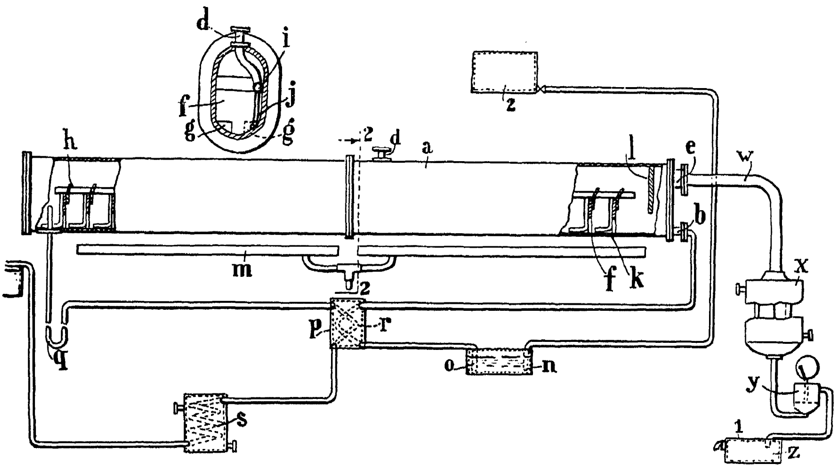



Fig. 6.
Oelentsäuerung nach Lever Brothers.

dämpfen beladenen Dampf. Die Reaktionskammer a ist durch die Scheidewände f in eine größere Reihe von Einzelkammern geteilt, zwecks Verlängerung des Weges, welchen das Oel durchfließen soll; die Querwände sind mit Oeffnungen g für den Durchgang des Oeles versehen. Durch die Rohre i wird der Dampf den einzelnen Kammern vermittels einer Reihe von Düsen j zugeführt. 1 verhindert das Mitreißen von Oel in die Brüdenleitung. Der Apparat kann mit Gas oder mit anderen Mitteln beheizt werden.

Das Rohöl gelangt aus dem Behälter 2 in das Druckausgleichgefäß n und von hier auf dem Wege über o in den Wärmeaustauscher p-r; das vorgewärmte Oel wird durch das Rohr b dem Reaktionsgefäß kontinuierlich zugeführt. Das entsäuerte Oel verläßt den Apparat durch das Ueberlaufrohr q, gibt in p seine Wärme ab, wird im Kühler s abgekühlt usw. Die flüchtigen Stoffe entweichen durch die Brüdenleitung w, werden im

Kondensator x verdichtet und durch die Pumpe nach dem Behälter z geleitet. In der Reaktionskammer wird das Oel auf etwa 220—300°, im Durchschnitt auf 245—265° erhitzt. Gearbeitet wird unter einer Luftleere von etwa $^{1}/_{30}$ Normaldruck.

Für die Herstellung der Apparate eignet sich am besten eine Aluminium-Kupferlegierung mit über 90 % Aluminium, z. B. das bekannte „Y"-Metall, bestehend aus 92,5 % Aluminium, 4 % Kupfer, 2 % Nickel, 1,5 % Magnesium.

**Destillation mit überhitztem Dampf.**

Die weiter unten geschilderten Destillationsverfahren verwenden im Gegensatz zu Wecker und Lever Brothers ausnahmslos überhitzten, trockenen Wasserdampf oder Gase für die Abtreibung der Fettsäuren.

Chronologisch das älteste dürfte das Verfahren von G. Teichner [32]) sein. Der Patentbeschreibung sei folgendes entnommen:

„Die Erfindung bringt eine einfache und billige Lösung der Raffinationsfrage. Sie beruht auf der Entdeckung, daß das Durchtreiben eines Gasstromes, wenn derselbe kräftig genug gewählt und dem Oel-Säure-Gemisch in seiner Stärke angepaßt ist, einmal die Abtreibung von praktisch dem gesamten Fettsäuregehalt ermöglicht, zweitens diese auch ohne Vakuum bei so niedriger Temperatur ermöglicht, wie man sie nicht erwarten dürfte und drittens die Austreibung in einem überraschend kurzen Zeitraum bewirkt, ohne daß irgendwelche schädliche Nebenwirkungen auf die Fettsäure oder das Neutralöl eintreten.

Die Ausführung geschieht so, daß man durch die sauren Oele in der Hitze einen kräftigen Strom eines indifferenten Gases, vorzugsweise Wasserstoff, in feiner Verteilung hindurchpreßt. Es hat sich gezeigt, daß trockener, fein verteilter Wasserstoff die Fettsäuren aus großem Oelüberschuß rasch und vollständig auszutreiben vermag, und zwar ohne Vakuum und bei relativ niederer Temperatur; schon wesentlich unter 300° erfolgt die Austreibung so rasch, daß Oele von beliebigem Säuregehalt in ein bis zwei Stunden völlig entsäuert werden können. Unter diesen Umständen findet praktisch keine Zersetzung der Fettsäuren statt, andererseits wird ein durch den Gasstrom desodorisiertes Oel erhalten."

Für die Entsäuerung verwendet Teichner hohe zylindrische Behälter aus säurefestem Metall mit eingebauten Heizschlangen. Der Wasserstoff tritt unten durch Verteilungsdüsen ein, durchstreicht das Oel, wird hierauf in einem Kühler von der Fettsäure befreit und durch eine Pumpe wieder dem Reaktionsgefäß zugeführt.

Praktisch empfiehlt es sich, die Destillation nicht ganz bis zu Ende zu führen, sondern sie bei einem Fettsäuregehalt von 2—3 % zu unterbrechen und den Rest durch Laugen-Neutralisation zu entfernen, da dieses für die Beseitigung der Schleim- und Schmutzstoffe vorteilhaft ist. Auch wird die Austreibung der letzten Fettsäurereste die Operation unnötig ver-

[32]) DRP. 362 282 (1918).

längern. Von Bedeutung ist bei dem Verfahren das Verhältnis der stündlichen Gasmenge zur Menge des behandelten Oeles, das als „spezifische Gasgeschwindigkeit" bezeichnet wird. Je höher die spezifische Gasgeschwindigkeit ist, desto rascher geht die Entsäuerung vor sich und desto besser ist die Qualität des Produktes. Mit hoher spezifischer Gasgeschwindigkeit kann man häufig schon bei 220° dieselbe Entsäuerungsgeschwindigkeit erreichen, wie mit geringer Gasgeschwindigkeit bei 300°. Betriebsmäßig empfiehlt sich eine Gasgeschwindigkeit von etwa 300 Stundenlitern pro 1 Liter Oel bei 240—260° und unterhalb von 240° eine solche von 700—1000 Stundenlitern.

Beispiel: 1200 kg Palmöl mit 39,5 % Fettsäure wurden 1½ Stunden bei 280° mit Wasserstoff behandelt; das Neutralöl enthielt 0,5 % Fettsäure, die Säure war hell, krystallinisch und ölfrei.

Praktisch hat dieses Verfahren keine Verbreitung gefunden. Man kann nicht ungestraft Oele einige Stunden auf so hohen Temperaturen erhitzen, das Verfahren zeigt aber eine ganze Reihe gemeinsamer Merkmale mit den modernen Destillationsmethoden.

Als ein weiterer Vorläufer der Destillationsentsäuerung kann folgendes Verfahren von Vakil[33]) angesehen werden. Es besteht in folgendem: Das in einem Wärmeaustauscher vorgewärmte Oel wird in einem elektrisch beheizten Apparat auf die entsprechende Temperatur gebracht und fließt dann durch ein Zerstäubungsrohr einen Turm herunter, wo ihm Kohlensäure entgegenströmt, welche die Fettsäure mitreißt. Die Fettsäuren werden dann in bekannter Weise kondensiert, während das Oel unten den Apparat kontinuierlich verläßt.

### Destillationsentsäuerung der Metallgesellschaft.

Auch dieses Verfahren hat eine große Bedeutung erlangt. Es ist gekennzeichnet durch die Abdestillierung der Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf bei einem Hochvakuum von 3—5 mm. Dieses wird mit einem Spezial-Dampfstrahlgebläse der Lurgi erzeugt; durch die Anwendung des extrem hohen Vakuums wird die Destillationstemperatur der Fettsäuren um ca. 60° erniedrigt gegenüber der Destillationstemperatur bei dem normalen Vakuum eines wassergekühlten Kondensators. Durch das hohe Vakuum wird das Oel und die Fettsäure weitgehend geschont und die Zersetzung zurückgedrängt. Die abdestillierte Fettsäure soll völlig frei von Neutralöl sein, außerdem ermöglicht die wesentlich erniedrigte Destillationstemperatur ein restloses Abtreiben der Fettsäuren, sodaß eine Nachentsäuerung mit Lauge nicht mehr vorgenommen werden muß. Die relativ niedrige Arbeitstemperatur ermöglicht ferner, Dampf als Heizmittel anzuwenden, an Stelle der bei diesen Verfahren üblichen Gas- oder Oelbeheizung. Die Temperatur ist dadurch leichter zu regulieren und eine Ueberhitzung des zu behandelnden Oeles, welche bei direkter Beheizung leicht eintreten kann, ist ausgeschlossen.

[33]) EP. 154 514.

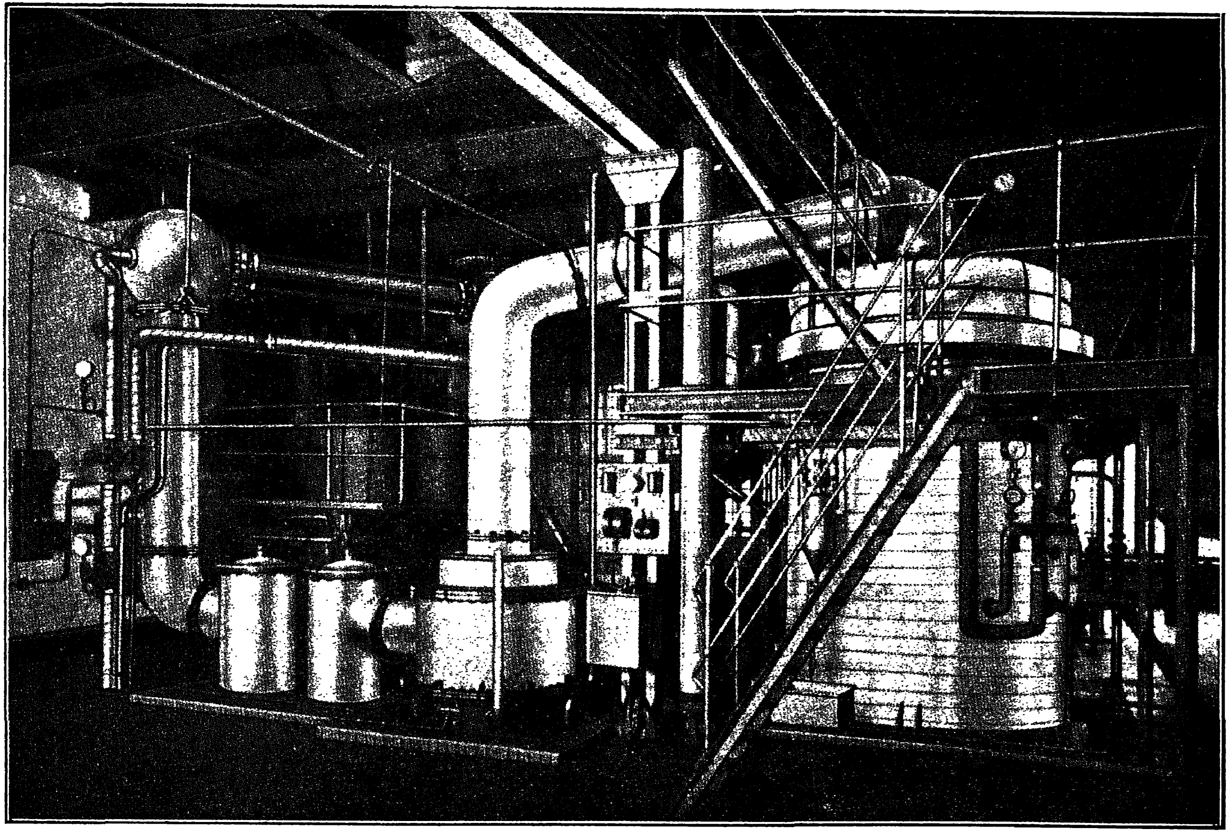


Fig. Oel-Entsäuerung: age de: Lu:

(Bei den kontinuierlich arbeitenden modernen Destillationsverfahren ist die Gefahr der Ueberhitzung ebenfalls völlig ausgeschlossen.)

Die Fettsäure-Destillationsapparatur besteht aus: der Destillierblase, den Kondensatoren für die Fettsäuren, dem Dampfstrahlgebläse zur Erzeugung des Hochvakuums, einer Einspritzkondensation, einer Luftpumpe, Vorlagen, einem kleinen Hochdruck-Dampfkessel für etwa 25 Atm. Druck — an Stelle des Hochdruckkessels kann auch ein Dampfkompressor treten — und einigen Behältern. Das Strahlgebläse kann betrieben werden mit Kesseldampf, gegebenenfalls auch mit Abdampf mit 2—3 Atm. Spannung. Der Dampfverbrauch des Prozesses beträgt ca. 1—1,3 kg pro 1 kg Oel.

Abbildung 7 zeigt eine Destillationsentsäuerung der Lurgi. Bekanntlich verwendet die Lurgi das Hochvakuum an verschiedenen Stellen des Raffineriebetriebes.

### Destillationsentsäuerung nach dem Verfahren Ant. Jurgens.[34])

Die Margarinefabriken Anton Jurgens haben im Jahre 1920 ein Verfahren zur Entsäuerung von Rohöl durch Dampfdestillation im Vakuum zum Patent angemeldet, welches ebenfalls größere praktische Bedeutung hat.

Die Arbeitsweise ist gekennzeichnet:

a) durch gleichmäßige und sehr kurze Erhitzung der flüssigen Phase;
b) durch eine sehr große Berührungsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf;
c) durch die Anwendung von Vakuum;
d) durch Anwendung einer Temperatur von höchstens 250° (also durch die Merkmale sämtlicher kontinuierlich arbeitenden Destillationsverfahren).

Zu a) Zwecks Erzielung der kurzen Erhitzungsdauer wird das Material kontinuierlich zugeführt und der entsäuerte Destillationsrückstand kontinuierlich aus dem Apparat entfernt.

Zu b) Die Vergrößerung der Berührungsfläche zwischen Dampf und Oel erfolgt entweder, indem man den Apparat mit Füllkörpern versieht, oder indem man die Ausgangsstoffe in feiner Verteilung oder als Film mit dem Dampf in Berührung bringt, oder indem man den Dampf im Oele fein verteilt.

Zu c) Zwecks Erniederung der Destillationstemperatur wird die Entsäuerung unter Vakuum vorgenommen.

Zu d) Die Temperatur des Oeles wird zwischen 225—250° gehalten. Um die abgehenden Fettsäuren von den leichter flüchtigen Stoffen zu trennen, wird das Destillat zunächst bei etwa 125° kondensiert, bei welcher Temperatur sich nur die Fettsäuren verflüssigen, während die übrigen Destillationsprodukte, welche die Fettsäuren verunreinigen würden, gasförmig entweichen und an einer anderen Stelle verdichtet werden können.

[34]) Holl. P. 15 855.

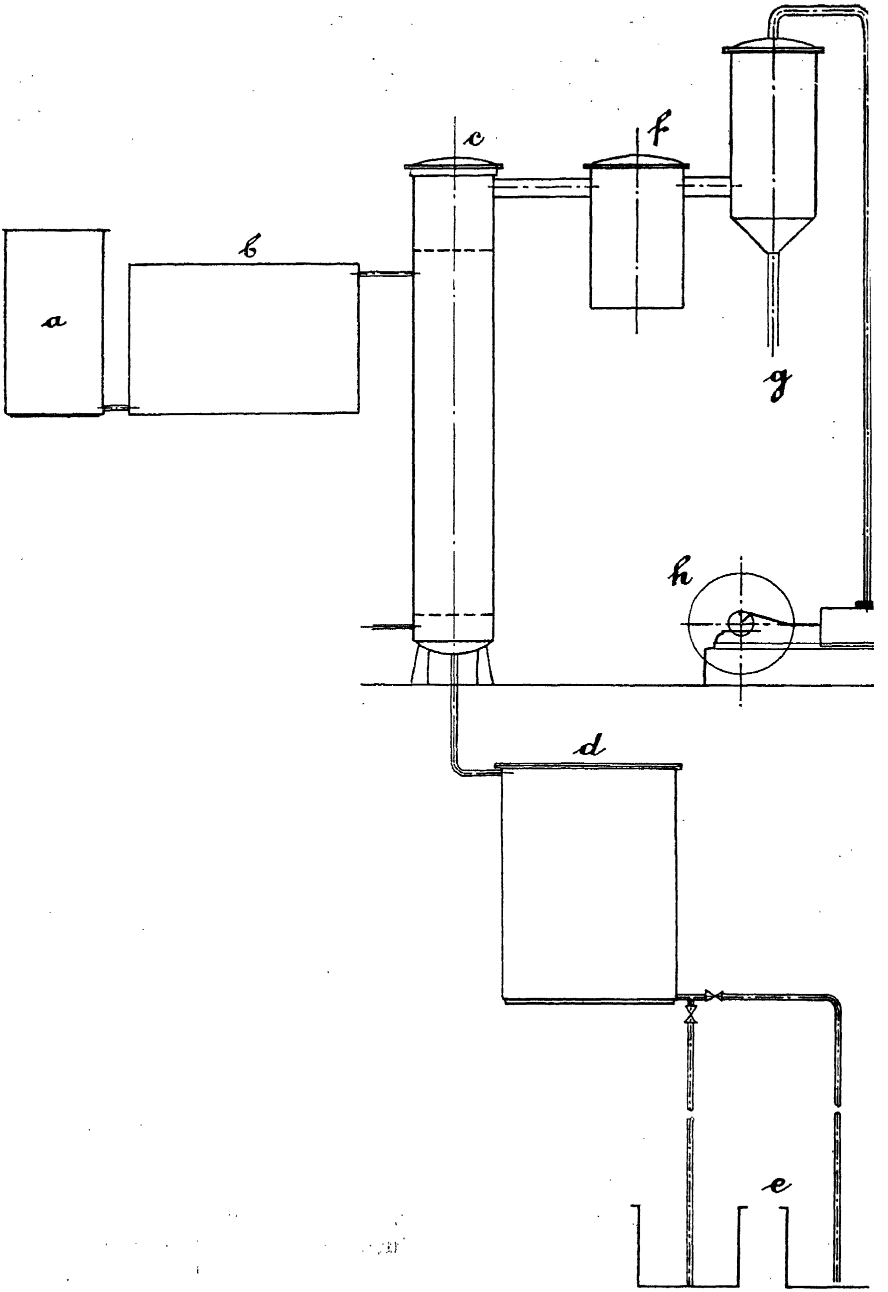



Fig. 8.
Oelentsäuerung nach dem Verfahren Jurgens.

Daß diese Maßregeln, einzeln betrachtet, nicht neu sind, gibt die Patentbeschreibung zu; so sieht der von Hirzel[35]) erfundene Apparat für die Stearinfabrikation ebenfalls eine kontinuierliche Vakuum-Destillation im Dampfstrom unter kontinuierlicher Abführung des Rückstandes vor; ein wichtiger Faktor wird dabei aber außer acht gelassen: Da in der Destillierblase die Flüssigkeit auf einem konstanten Niveau gehalten wird, sodaß eine größere Oelschicht längere Zeit der hohen Destillationstemperatur ausgesetzt wird, so findet Zersetzung und Beeinträchtigung von Rückstand und Destillat statt. Erst durch die Kombination der Maßregeln a—d wird eine Trennung von Neutralöl und Fettsäure ohne Zersetzung des Materials ermöglicht.

Für die Ausführung des Verfahrens eignet sich jede Art von Apparatur, welche evakuierbar ist und bei der die Zu- und Abführung des Oeles kontinuierlich vor sich gehen kann.

Die Arbeitsweise sei an Hand der Figur 8 erläutert. Die zu destillierende Flüssigkeit (Rohöl) wird durch das Vakuum, das durch den Einspritzkondensator g und die Luftpumpe h erzeugt wird, aus dem Behälter a über den Vorwärmer b in den Destillationsapparat c kontinuierlich eingesogen. Hier rieselt das Oel über eine Schicht Füllkörper, wie z. B. Raschigringe, nach unten, während im Gegenstrom Wasserdampf eintritt und sich mit den flüchtigen Bestandteilen sättigt. Im ersten Kühler f, der eine Temperatur von 125° hat, verflüssigt sich die Hauptmenge der Fettsäure, während die leichter flüchtigen Stoffe in einer weiteren Vorlage aufgefangen werden. Der Rückstand (entsäuertes Oel) fließt aus dem Destillationsapparat kontinuierlich in den Kühler d und über das barometrische Fallrohr nach e.

Beispiel (ist, wie die Schilderung des Verfahrens selbst, der Patentschrift entnommen): In den Destillationsapparat von 82,5 cm Durchmesser und 5,2 m Höhe, bis auf 3,25 m mit Raschigringen von 25 mm gefüllt, wird roher Waltran mit 4,6 % Fettsäure, im Vorwärmer auf 225° erwärmt, kontinuierlich eingesogen. Von unten wird Dampf von 230° eingeleitet und die Tranzufuhr so geregelt, daß das abgehende Oel nur noch 0,5 % Fettsäure enthält, bei einem Druck von 30 mm Hg. Die mittlere Erhitzungsdauer des Oeles im Apparat beträgt bei dem angegebenen Entsäuerungsgrad etwa 7 Min. Es wird also hier mit einfachen Mitteln eine sehr ansehnliche Entsäuerungsleistung erzielt. Auf die Vollentsäuerung verzichtet Jurgens ebenso wie zahlreiche andere Destillationsverfahren.

### Destillationsentsäuerung nach H. Heller.

Auch dieses Verfahren beruht im Prinzip auf der Destillation der Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf bei entsprechender Luftleere. Von dem geschilderten Verfahren unterscheidet es sich aber dadurch, daß die freien, schwerer flüchtigen Fettsäuren mit Cocosöl oder den flüchtigen

---

[35]) Hefter, Technologie der Oele und Fette, Band 3, Seite 660—662 (DRP. 172 224, 1903).

Fettsäuren des Oeles selbst umgeestert werden, wodurch eine rasche Abtreibung von schwer flüchtigen, z. B. Erdnußölfettsäuren, erreicht wird. Heller geht hierbei von der von Pick experimentell nachgeprüften Tatsache aus, daß bei der Einwirkung von Wasserdampf auf das hocherhitzte Oel neben der Destillation der Fettsäuren auch eine teilweise Spaltung der Glyceride und eine Umesterung sowohl mit den freien Fettsäuren wie mit zugesetztem Cocosfett stattfindet (und vermutlich findet diese Umesterung bei den hohen Temperaturen der Destillationsverfahren auch innerhalb der Glyceridmoleküle statt).

Gibt man nun zu einem freie Fettsäuren enthaltenden Oel Cocosfett hinzu, so soll unter den für die Fettsäuredestillation in Frage kommenden Temperaturverhältnissen eine Umesterung stattfinden, indem z. B. die Erdnußölfettsäuren mit dem zugesetzten Cocosöl zu Glyceriden der schwerer flüchtigen Erdnußölsäuren umgeestert werden, während eine entsprechende Menge Cocosölfettsäuren, welche leichter flüchtig sind, in Freiheit gesetzt und abgetrieben werden.

Wenn auch nicht anzunehmen ist, daß diese Art der Umesterung einen einigermaßen quantitativen Charakter tragen wird, so geht aus den Versuchen Picks[36]) jedenfalls soviel hervor, daß der Cocosfettzusatz tatsächlich das Abtreiben der Fettsäuren, die weniger leicht flüchtig sind als die Fettsäuren des Cocosöles, weitgehend erleichtert.

Pick hat Erdnußöl mit 3,35 % freier Fettsäure, unter Anwendung von 120 g Wasserdampf auf 150 g Oel, 40 Min. bei Temperaturen von 287 bzw. 315° mit Wasserdampf unter normalem Druck destilliert. Das Rückstandsöl hatte noch eine Restacidität von 2,0 bzw. 2,1 %. Als er den Versuch unter Zusatz von 5 g Cocosöl wiederholte, erreichte er in derselben Zeit bei 300° eine Entsäuerung auf 0,4 %.

Die Entsäuerung von Cocosöl verläuft nach seinen Versuchen erheblich schneller und vollständiger, als die von Oelen, welche hauptsächlich aus höhermolekularen Fettsäuren, wie Stearinsäure, Oelsäure usw. bestehen. So sank die Acidität von Cocosöl mit 2,2 % freier Fettsäure bei der Destillation unter Anwendung von 50 g Wasserdampf für 165 g Oel innerhalb von 15 Min. bei 305° auf 0,2 %. Er schließt daraus, daß die höheren freien Fettsäuren des Cocosöles bei den hohen Reaktionstemperaturen die gebundenen niederen Fettsäuren verdrängen. Man erhält so ein fast neutrales Oel, ohne daß es nötig gewesen wäre, die höheren Fettsäuren zu verflüchtigen. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht die Tatsache, daß sich Erdnußöl mit 3 % Cocoszusatz ohne Anwendung von Luftleere auf 0,4 % entsäuern läßt.

Es ist bedauerlich, daß Pick es unterlassen hat, für die Richtigkeit seiner Anschauung einen analytischen Beweis anzuführen. Ist seine Annahme richtig, dann müßte beispielsweise ein Cocosfett mit höherem Gehalt an freien Fettsäuren nach der Destillation mit Wasserdampf deutlich veränderte Kennzahlen, und zwar eine erniedrigte Verseifungszahl, eine höhere Jodzahl, eine entsprechend abweichende Reichert-,

[36]) Allg. Oel- u. Fettztg. 1930, Band 27, S. 291.

Meissl- und Polenske-Zahl aufweisen. Auch müßte noch ermittelt werden, inwieweit die von Pick bei 300° und darüber festgestellten Umesterungsaktionen auch bei der immerhin um etwa 50—70° niedrigeren Temperatur der Entsäuerung im Vakuum stattfinden.

Die durch den künstlichen Zusatz von Cocosfett erhöhte Flüchtigkeit der Fettsäuren erlaubt es Heller, auf Hochvakuum und seine Apparatur zu verzichten und mit den einfacheren Mitteln der gewöhnlichen Luftleere von etwa 60 mm zu arbeiten. Die Apparatur, die von der Firma Möller und Schulze, Magdeburg, geliefert wird, ist tatsächlich recht einfach. Sie besteht im wesentlichen aus dem aus einer Aluminiumlegierung gefertigten Reaktionsgefäß, in welches das Oel kontinuierlich durch das Vakuum eingesogen wird und in fein verteiltem Zustande dem entgegenströmenden, überhitzten Trockendampf begegnet. Die Apparatur besteht außerdem aus den üblichen Vorlagen, Wärmeaustauscher, Kondensationsvorrichtung, Kühlern und Luftpumpe, sowie der Umlaufpumpe für Heizöl, mit welchem der Apparat erwärmt wird. Wie bei den früher besprochenen Verfahren wird auch hier das Oel nur ganz kurze Zeit der Reaktionstemperatur ausgesetzt. Die Entsäuerung treibt Heller auf 0,1 %, sodaß eine Nachraffination vielfach unnötig ist. Im allgemeinen hält aber auch Heller eine allzu weitgehende Entsäuerung nicht in allen Fällen für zweckmäßig, da infolge der dann eintretenden Verlangsamung des Destillationstempos steigende Mengen neutrales Oel von den Fettsäuredämpfen mitgerissen werden, sodaß der Prozentgehalt der Fettsäuren unter 90 % sinken kann. Bei den zur Emulsionsbildung während der Laugenbehandlung stark neigenden Fetten, wie z. B. extrahierte Kakaobutter, zieht es Heller allerdings vor, die Entsäuerung durch Destillation bis auf 0,1 % zu treiben. In Fig. 9 ist eine Oelentsäuerungsanlage nach Heller abgebildet.

Wie aus einer Patentanmeldung Hellers hervorgeht, läßt sich die Umesterung der schwerer flüchtigen Fettsäuren auch ohne Zusatz von Cocosfett durchführen, indem bei Temperaturen um 100—170° die höheren Fettsäuren einer Umesterung mit Glyceriden leichter flüchtiger Fettsäuren aus dem neutralen Anteil des Oeles selbst unterworfen werden. Der Endeffekt ist der, daß die vollständige Entsäuerung dadurch erreicht wird, daß die leicht flüchtigen Fettsäuren, die zum Teil ursprünglich frei waren, zum Teil aus den Glyceriden durch Umesterung frei gemacht worden sind, als Destillat vorliegen, während die schwerer flüchtigen Säuren sich in Form neutraler Glyceride im Oel vorfinden. In der Zeichnung 10 ist der Erfindungsgegenstand in beispielsweiser Ausführungsform schematisch dargestellt. a ist ein Behälter für das in den Kreislauf zu bringende Material. Mit Hilfe der Pumpe b wird das Material durch einen Erhitzer c in den Verdampfer d getrieben. Seine Form ist nebensächlich. Sie kann sowohl die eines geeigneten Kessels wie die einer Destillierkolonne sein. Nachdem das Material die am leichtesten flüchtigen freien Fettsäuren verloren hat, fließt es, durch den Zwischenkühler e auf 100—170° abgekühlt, in den Behälter a zurück, wo die Umesterung erfolgt. Der zur Destillation nötige Wasserdampf strömt durch f in a ein. In dem Vor-

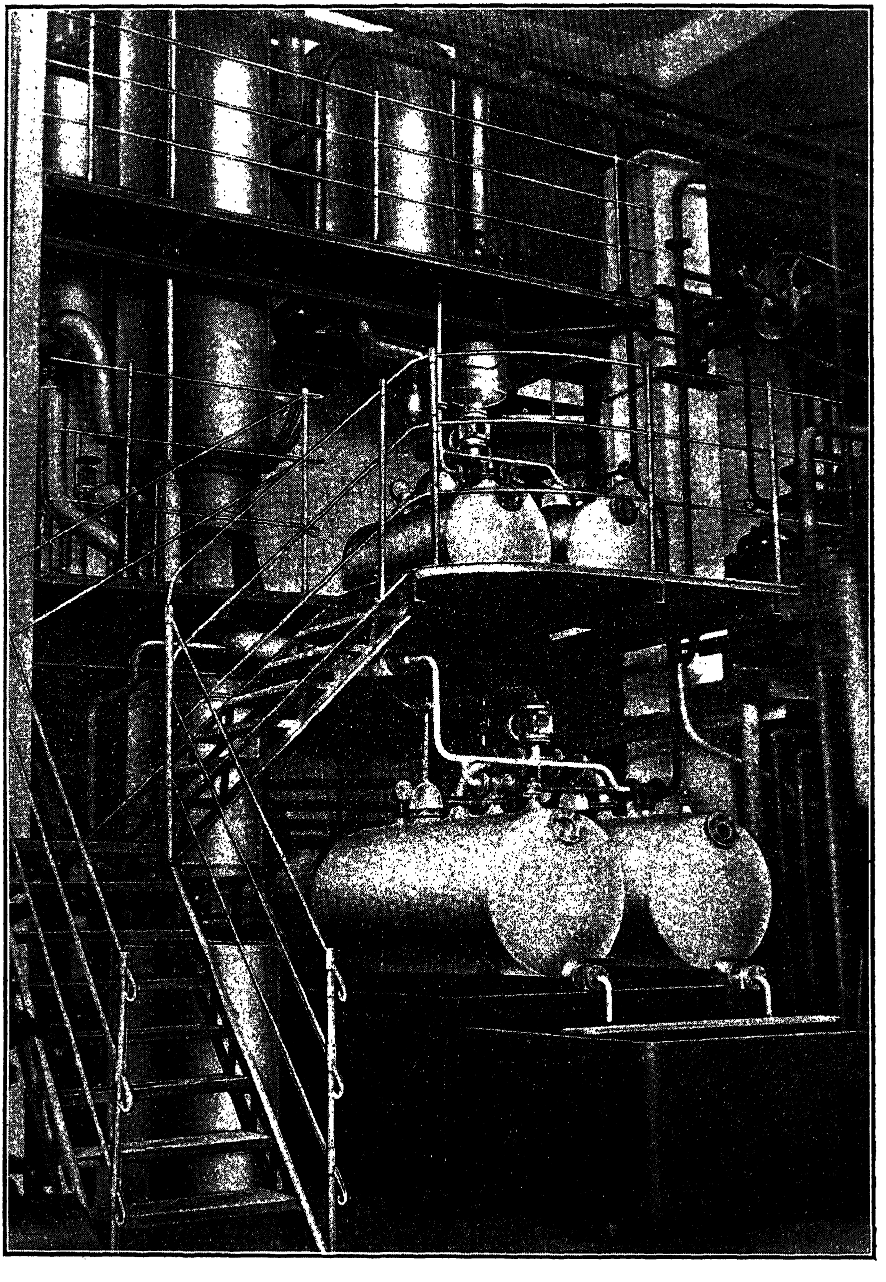


Fig. 9.
Oel-Entsäuerungsanlage nach Heller.

kühler g werden die aus dem Verdampfer strömenden Dämpfe bis eben oberhalb des Taupunktes des Wasserdampfes abgekühlt. Der größte Teil der flüchtigen Substanzen des Oeles verdichtet sich hierbei und wird in der Vorlage h aufgefangen, der Rest und der Wasserdampf werden in dem Kühler i niedergeschlagen und sammeln sich in der Vorlage k. Die ganze Apparatur steht unter dem durch die Pumpe 1 erzeugten Vakuum.

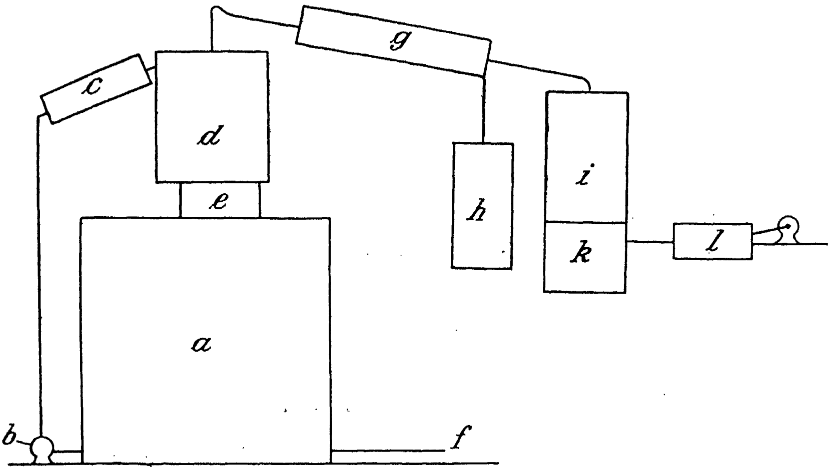



Fig. 10.
Oelentsäuerung nach Heller.

Es ist zu vermuten, daß diese Art der Umesterung nur bei Oelen mit einem größeren Gehalt an Glyceriden flüchtiger Fettsäuren möglich sein wird. Wie diese Umesterung beispielsweise bei Erdnußöl vor sich gehen soll, dessen Fettsäuren fast restlos zu den schwer flüchtigen gehören, ist nicht ohne weiteres verständlich. Bei derartigen Oelen ist jedenfalls ein Zusatz von Cocosfett zwecks Durchführung der Veresterung erforderlich.

In den Tabellen 5 und 6 sind Aufstellungen über Verbrauchs- und Ausbeutezahlen wiedergegeben.

Tabelle 5.
Es wurden verbraucht für 1000 kg Rohöl:

| Fettsäuregehalt | Wärme kg Naphta von 9000 WE | Dampf kg | Kraft PS | Wasser cbm | Bleicherde % |
|---|---|---|---|---|---|
| Erdnußöl, 5,0 % . . . . . | 20 | 160 | 5 | 5,8 | 2 |
| Olivenöl, 5,6 % . . . . . | 21 | 160 | 5 | 5,9 | 2 |
| Olivenöl, 15,1 % . . . . | 27 | 180 | 5 | 6,2 | 3,75 |
| Palmkernöl, 5,4 % . . . . | 20 | 125 | 5 | 5,8 | 1 |

Tabelle 6.

Verarbeitung von 22500 kg Erdnußöl; 5 % freie Fettsäure.
(Nach neuem Verfahren verarbeitet.)

| | |
|---|---|
| Verarbeitet: 22 500 kg Rohöl zu 90,— Mk. % kg . . | 20 250,— Mk. |
| Raffinationskosten: Dampf, Kraft, Löhne, Reparaturen usw., ferner Verzinsung (10 %), Abschreibung (10 %), ‰ kg Mk. 20,— . . . . . . . . . . . . . . | 450,— „ |
| | 20 700,— Mk. |
| Erzielt wurden: 1238 kg Destillationsfettsäure mit 10 % Neutralöl, % kg 75,— Mk. . . . . . . . . | 948,50 Mk. |
| 209 kg Oel aus Bleicherde (verbraucht 425,5 kg) = 2 %, % kg (einschl. Extraktionskosten) 70,— Mk. . | 146,30 „ |
| | 1 094,80 Mk. |
| 20 950 kg Neutralöl kosten demnach . . . . . . . | 19 605,20 Mk. |
| Verlust 103 kg, % kg 90,— Mk. . . . . . . . . . . | 92,70 „ |
| Gesamtkosten des Raffinats | 19 697,90 Mk. |

| | |
|---|---|
| Demnach kosten 100 kg Raffinat . . . . | 94,— Mk. |
| 100 kg Rohöl . . . . | 90,— „ |
| Aufschlag für Raffinat also . . . . . . . | 4,— Mk. |

Eine eigenartige Apparatur für die Destillationsentsäuerung hat sich Leimdörfer[37]) schützen lassen. Er läßt das Oel über erhitzte Oberflächen, die runzlig sind oder Vertiefungen besitzen, oder mit Netzen und dergl. Vorrichtungen versehen sind, abfließen, während gleichzeitig überhitzter Wasserdampf auf die Oelschichten einwirkt. In dem gleichen Apparat soll auch die Bleichung und Desodorisierung erfolgen.

### Entsäuerung nach Pick.

Fußend auf dem von Wecker verwendeten Expansionsprinzip versucht Pick[38]) die Entsäuerung unmittelbar an der Miscella vorzunehmen, indem die Oellösung im Vakuum kurz und plötzlich so hoch erhitzt wird, daß die Fettsäure mit dem Lösungsmittel übergeht. Für die (Laboratoriums-) Versuche verwendet er den nachstehend abgebildeten Apparat. (Fig. 11).

Die Oellösung gibt man in A, sie tritt durch den Hahn K in das Rohr t und von dort in die Verdampferschlange H, die durch ein Oelbad B geheizt wird. In H findet die plötzliche Verdampfung des Lösungsmittels und der Fettsäure statt. Der Schaum geht in den Kolben E, der durch das Oelbad C erwärmt wird; die Fettsäure + Benzin entweichen durch s, kondensieren im Kühler und sammeln sich in der Vorlage D an. Der Entsäuerungsgrad des in E verbleibenden Oeles hängt außer von der Tem-

[37]) FP. 663 821.
[38]) Allg. Oel- u. Fettztg. 1930, Bd. **27**, 293.

peratur und der Luftleere von der Länge, Durchmesser und Wärmeleitfähigkeit der Schlange H ab. Bei 100 mm Druck muß bei der Entsäuerung von Erdnußöl die Temperatur des Bades C 250°, bei Cocosöl 230° betragen. Die Schlange wird am besten aus Aluminium hergestellt. Je mehr Lösungsmittel die Lösung enthält, je länger und enger die Schlange H, um so langsamer ist der Durchfluß der Oellösung, aber um so vollständiger die Entsäuerung. Die besten Ergebnisse werden mit einem Aluminiumrohr von 1,5 mm Durchmesser erhalten, und es konnte unter Benutzung dieses Rohres Erdnußöl mit 5 % freier Fettsäure auf 0,4 % entsäuert

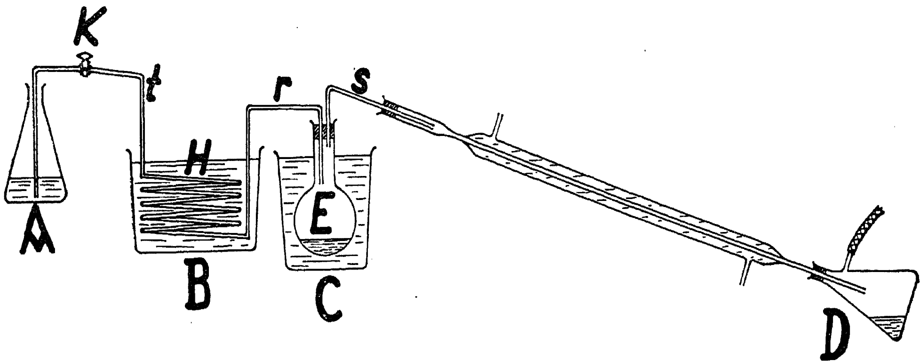



Fig. 11.

werden bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,5 kg Oel in der Stunde; für die stündliche Entsäuerung von 1 kg Oel, gelöst in der halben Menge Benzin, bedarf man nach Pick zweier Aluminiumrohre von je 1,5 mm lichter Weite und 1000 mm Länge. Für die stündliche Entsäuerung von 1 t Oel bedarf man demnach 2000 Rohre (!). Für die Praxis werden gerade, senkrecht stehende Rohre vorgeschlagen. Die Fettsäuren sollen 98 prozentig sein, also eine geringere Beimengung an Neutralöl enthalten als die durch Dampfdestillation erhaltenen.

Als einen weiteren Vorteil der Entsäuerung durch Expansion des Lösungsmittels der Oellösung, ohne Verwendung von Wasserdampf, führt Pick an, daß in Abwesenheit von Wasserdampf auch bei den hohen Destillationstemperaturen keine Spaltung des Neutralfettes stattfindet (also auch keine Umesterung?).

Das zum Schutz angemeldete Verfahren ist jedenfalls praktisch noch nicht erprobt, sodaß ein Urteil über den Wert und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens noch nicht möglich ist.

### Die Fettsäuren der Destillationsentsäuerung.

Bei der Entsäuerung der Oele durch Wasserdampfdestillation findet neben dem Abtreiben der freien Fettsäuren auch teilweise Spaltung des neutralen Oeles statt, hervorgerufen durch die Einwirkung des Wassers

auf das hocherhitzte Oel. Außerdem gehen auch geringe Anteile Neutralöl, die ja ebenfalls nicht absolut unflüchtig sind und ebenfalls einen gewissen Partialdruck bei den Fettsäure-Destillationstemperaturen haben, mit den Fettsäuren über. Es gehen ferner über flüchtige Stoffe, die durch Ranzigkeit, Zersetzung der Schleimkörper usw. im Oel gebildet worden sind. Den Hauptanteil an den Beimengungen der Destillat-Fettsäuren stellt allerdings nur das Neutralfett dar, das in den Fettsäuren bis zu 10 % enthalten ist. Die übrigen flüchtigen Stoffe kondensieren zum größten Teil hinter der Kondensation der Fettsäuren, sodaß diese nur ganz geringe Mengen solcher Zersetzungsprodukte enthalten. Immerhin reichen sie aus, um die Stabilität der Destillat-Fettsäuren und insbesondere die schöne helle Farbe der frisch destillierten Fettsäuren zu beeinträchtigen.

Bei den kontinuierlich arbeitenden Verfahren, bei denen das Oel nur einige Minuten der Einwirkung der hohen Temperatur und des Wasserdampfes ausgesetzt wird, wird die Neutralölspaltung kaum einen nennenswerten Grad erreichen. Bei extrem getriebener Entsäuerung, die nur durch erhebliche Verlangsamung des Oeldurchflusses zu erreichen ist, könnte immerhin eine ansehnliche Neubildung von Fettsäuren eintreten. Leider fehlen darüber irgendwelche experimentelle Zahlen. Auch um die Neubildung von Fettsäuren hintanzuhalten, erscheint es deshalb zweckmäßig, auf eine restlose Entsäuerung durch Destillation zu verzichten, wenigstens solange, als man bei den extrem hohen Temperaturen von ca. 250$^0$ arbeiten muß.

Abgesehen von einem geringen Neutralölgehalt und einer geringfügigen Beimengung flüchtiger Stoffe, die übrigens durch sehr einfache Mittel entfernt werden können bzw. deren Entstehung und Uebergang in die Fettsäuren durch ebenfalls einfache Mittel (siehe weiter unten) vermieden werden kann, sind demnach die Destillatfettsäuren durch einen sehr großen Reinheitsgrad gekennzeichnet und mit den Fettsäuren der Laugenraffination in keiner Richtung vergleichbar. Durch die Destillationsverfahren ist es zum ersten Mal gelungen, die Fettsäuren aus dem Rohöle getrennt von den übrigen Verunreinigungen des Oeles abzuscheiden. Dieser große Vorzug der Destillation ist noch erheblich höher einzuschätzen oder zum mindesten ebenso hoch wie die wesentliche Verringerung des Neutralölverlustes, ein zweiter wesentlicher Vorteil der Destillation.

Uebrigens soll der Neutralölgehalt der Destillat-Fettsäuren nur bei den Weichfetten (Cocosfett und Palmkernfett) die von Keutgen[39]) angegebenen Zahlen erreichen. Seinen Angaben liegt insofern ein Irrtum zugrunde, als (nach einer privaten Mitteilung) er den Fettsäuregehalt durch einfache Titration ermittelt hat und ihn nicht aus der Säure- und Verseifungszahl berechnet hat.

Die Destillat-Fettsäuren sind je nach Provenienz, Behandlungsart und Acidität des Oeles hell- bis dunkelgelb. So liefert z. B. Coromandel-

[39]) a. a. Orte.

Erdnußöl eine tiefdunkle Fettsäure, während die Fettsäuren aus gutem Erdnußöl in erstarrtem Zustande beinahe weiß, in flüssigem Zustande nur hellgelb gefärbt erscheinen. Aber häufig dunkeln die Destillat-Fettsäuren nach, und zwar ganz unabhängig davon, nach welchem der beschriebenen Destillationsverfahren sie gewonnen worden sind. Zurückzuführen ist das darauf, daß es nicht gelingt, die übergehenden Fettsäuren gänzlich von anderen flüchtigen Destillationsprodukten der Rohöle zu befreien. Es bleibt häufig eine geringe Menge Ketone, Aldehyde usw. in den Fettsäuren zurück, Verbindungen, die teilweise zur Verharzung neigen und lichtempfindlich sind und bei ihrer Nachdunkelung die Fettsäuren, in welchen sie gelöst sind, mehr oder weniger verfärben. Es tauchte deshalb die Frage auf, wie diese störenden Stoffe aus den sonst reinen Fettsäuren am leichtesten entfernt werden könnten. Es sind zur Stabilisierung der Destillat-Fettsäuren verschiedene Wege vorgeschlagen worden, wie Filtration mit geringen Mengen Bleicherde, Behandlung mit Permanganat usw. Aber das beste Mittel zur Erzielung absolut unveränderlicher, stabiler Fettsäuren ist eine Vorbehandlung des Rohöles selbst; sie besteht im wesentlichen in der Entschleimung und wird im nächsten Kapitel ausführlich geschildert werden.

Das Problem ist jedenfalls restlos und auf einfachem Wege gelöst, sodaß nach den Destillationsverfahren jetzt allgemein helle und beständige hochprozentige Fettsäuren ohne nennenswerten Verlust an Neutralöl gewonnen werden oder doch wenigstens gewonnen werden können, die einer weiteren Nachbehandlung nicht bedürfen.

Der Wert solcher hellen, beinahe reinen Fettsäuren liegt einerseits darin, daß man sie für die immer mehr und mehr um sich greifende Carbonatverseifung in der Seifenindustrie verwenden kann und andererseits darin, daß man sie durch relativ einfache Mittel der Verwendung als Speiseöle zurückführen kann.

### „Synthetisches Raffinat".

Ein weiteres, sehr interessantes, vom Standpunkt der Volksernährung und der Rentabilität des Raffineriebetriebes äußerst wichtiges Gebiet für die Destillat-Fettsäuren ist durch die neuen synthetischen Verfahren der Veredlungs-Gesellschaft für Oele und Fette (I. G. Farbenindustrie) eröffnet worden, welche darin bestehen, daß die Fettsäuren in einem einfachen Prozeß mit Glycerin verestert und so wiederum der Verwendung als Speiseöl zugänglich gemacht werden. Diese sogenannten „synthetischen" Fette machen äußerlich den Eindruck von feinsten raffinierten Speisefetten, wie Verfasser an zahllosen Mustern, die ihm in der Heilbronner Fabrik von Dr. Wecker gezeigt wurden, ersehen konnte.

Nach diesem Verfahren wird die Fettsäure in einem fabrikatorisch sehr einfachen Prozeß mit Glycerin, für welches so ein neues Anwendungsgebiet gefunden worden ist, zu Triglyceriden verestert. Die Reaktion wird unter Zugrundelegung solcher Mengen von Glycerin und Fettsäure

ausgeführt, daß nur Triglyceride entstehen und keine Mono- und Diglyceride.

Die Raffination von Neutralöl durch Veresterung mit Glycerin, von der weiter unten noch die Rede sein soll, wird durch die Vornahme der Veresterung an den Fettsäuren selbst selbstverständlich weitgehend vereinfacht, vor allem dadurch, daß die großen Mengen Neutralöl nicht mit umgewälzt werden müssen.

Das Prinzip der Gewinnung von synthetischem Raffinat, bestehend ausschließlich aus Triglycerid, beruht darauf, daß man die Veresterung in Gegenwart überschüssiger Säure und nicht mit einem Ueberschuß an Glycerin, in welchem Falle saure Ester entstehen könnten, durchführt. Das synthetische Produkt enthält etwa 3—5 % freie Fettsäuren, die durch Lauge entfernt werden sollen. Bei dem niedrigen heutigen Glycerinpreis sind auch die Kosten der Synthese durchaus nicht hoch, wie aus nachstehender Aufstellung, welche dem Betriebe entstammt, zu ersehen ist.

Tabelle 7.

**Synthese von Erdnußöl.**

Fabrikationskosten für 1000 kg.

| | | |
|---|---|---|
| Heizung: 35 kg Naphtha zu M. 14,— . . . | M. | 4,90 |
| Kraft: 10 kWh zu M. 0,04 . . . . . . . . | „ | 0,40 |
| Löhne: 5 Arbeitsstunden zu M. 1,— . . . | „ | 5,— |
| | M. | 10,30 |
| Amortisation und Verzinsung | M. | 5,— |
| zus. | M. | 15,30 |

Materialaufwand für 1000 kg.

960 kg Fettsäure + 120 kg Glycerin (100 %ig) = 1000 kg synthet. Oel von 3—5 % ffa.

| | | |
|---|---|---|
| 960 kg Fettsäure zu M. 60,— kosten . . . | M. | 576,— |
| 120 kg Dynamitglycerin zu M. 75,— kosten . | „ | 90,— |
| | M. | 666,— |

Nachraffinationskosten.

| | | |
|---|---|---|
| Fabrikationskosten für 1000 kg . . . . . | M. | 25,— |
| | M. | 706,30 |

Ergebnis.

925 kg synthet. Raffinat
70 kg acid oil + Oel aus ölhaltiger Bleicherde (zum Rohöl zurück)
5 kg Totalverlust

| | | |
|---|---|---|
| 1000 kg kosten . . . . . . . . . . . . . | M. | 706,30 |
| 70 kg Retourgang zu M. 60,— . . . . . . | „ | 42,— |
| 925 kg synthet. Raffinat kosten . . . . . | M. | 664,30 |
| 1000 kg synthet. Raffinat kosten . . . . . | M. | 718,20 |

Auf Grund der Untersuchungen des bekannten englischen Chemikers Hilditch[39a]) muß allerdings bezweifelt werden, ob die synthetischen Oele mit den Naturprodukten identisch sind. Hilditch hat gezeigt, daß die durch Verestern freier Fettsäuren mit Glycerin erhaltenen Fette eine ganz andere Glyceridstruktur haben als das Fett, aus dem die Fettsäuren gewonnen wurden. So erhält man z. B. durch Verestern von Palmölfettsäuren *ein Fett, das dem Hammeltalg nahe steht und mit Palmöl nichts* mehr zu tun hat. Ernährungsphysiologisch ist dies allerdings nur von sekundärer Bedeutung.

Es ist vielfach die Frage erörtert worden, bei welchem Fettsäuregehalt der Rohöle die Entsäuerung durch Destillation wirtschaftlich lohnend ist. Während Keutgen u. a. der Ansicht sind, daß sich die Destillation bereits bei einem Fettsäuregehalt von etwa 4 % bezahlt macht, sind andere, wie z. B. Leimdörfer,[40]) der Ansicht, daß die Destillationsentsäuerung erst bei einem Fettsäuregehalt von etwa 20 %, d. h. bei Oelen, die der Laugenraffination nicht mehr zugänglich sind, rentabel zu sein beginne. Letzterer Standpunkt ist zweifellos unrichtig, auch läßt sich die Frage von diesem Gesichtspunkte aus überhaupt nicht betrachten. Verarbeitet eine Oelfabrik ausschließlich Oele mit sehr niedrigem Fettsäuregehalt von etwa 1—3 %, so wird sie sich kaum dazu entschließen können, von der Laugenraffination abzugehen. Aber in Wirklichkeit hat ja jede Fabrik sowohl hochwertige wie auch minderwertige Oele mit höherem Fettsäuregehalt zu verarbeiten. Die Praxis hat erwiesen, daß die Rentabilität der Destillation bei einem erheblich niedrigeren Fettsäuregehalt in Erscheinung tritt, als von Leimdörfer angegeben. Das wird auch durch das große Interesse bewiesen, das die größeren Oelraffinerien den Destillationsentsäuerungsverfahren entgegenbringen. Ist nun aber einmal die Anlage für die Destillation vorhanden, dann gestaltet sich die Frage nach der Rentabilität ganz anders, als wenn sie erst neu angeschafft werden müßte; sie wird um so schneller abgeschrieben werden können, je öfter sie verwendet wird, und je mehr hochqualitative Fettsäuren in der Fabrik gewonnen werden. Infolgedessen wird man dort, wo die Anlage für die Destillation bereits aufgestellt ist, nicht nur Oele mit hohem Fettsäuregehalt, sondern auch solche mit 3—4 % Fettsäure der Destillation unterwerfen, um die dastehende Anlage nach Möglichkeit auszunutzen und den Anfall an minderwertiger Fettsäure möglichst einzuschränken.

Bei der Destillationsentsäuerung wird die Ausbeute an genußfähigem Oel nicht nur dadurch erhöht, daß der Verlust an neutralem Oel beseitigt wird, sondern es werden vor allem auch solche Rohöle für die Umwandlung in Speiseöle zugänglich gemacht, an deren Verwendung für die Speiseöl-Fabrikation man früher gar nicht hätte denken können. So kann man z. B. Sulfuröl, das bis jetzt ausschließlich technischen Zwecken zugeführt worden ist, in einfacher Weise in ein Speiseöl überführen: Das beispielsweise 20—30 % freie Fettsäure enthaltende Oel, an dessen Reini-

[39a]) Allg. Oel- u. Fettztg. 1930, Bd. **27**, 255.
[40]) Seifensied.-Ztg. 1930.

gung durch Laugenentsäuerung ja nicht zu denken wäre, wird zunächst durch Destillation auf einen Fettsäuregehalt von 2—4 % reduziert. Hierauf wird das Oel in üblicher Weise mit Lauge entsäuert, während die freien Fettsäuren mit Glycerin zu einem synthetischen Raffinat verestert werden. Man erhält so sowohl aus den freien Fettsäuren wie aus dem Rückstandsöl ein genußfähiges Produkt.

Aus minderwertigen, hochgespaltenen und dunklen Transorten, die an sich für die Härtung unzugänglich sind, läßt sich durch Destillation und Nachraffinierung mit Lauge ein Produkt gewinnen, aus dem normales Hartfett gewonnen werden kann.

Wie man sieht, ist das Anwendungsgebiet der Destillationsentsäuerung ein unendlich großes, es führt sowohl zu einer Verbesserung der Fabrikate wie zu einer Vermehrung der Rohstoffe der für die menschliche Ernährung so wichtigen Speiseöle.

## Entschleimung als Vorstufe der Raffination.

Kein geringer Teil der Uebelstände, die mit der Laugen-Raffination verbunden sind, ist auf die Gegenwart der Schleimkörper, Harze usw. im Rohöl zurückzuführen. Nicht allein verursachen diese Verunreinigungen einen Verlust an Oel und Natronlauge, indem sie sich als ausgesprochene Emulsionsvermittler betätigen, sondern sie setzen vor allem die Qualität der Raffinations-Fettsäuren stark herab, indem sie mit der Seife zusammen ausfallen, bei der Spaltung der Seife in der Fettsäure gelöst bleiben und mit keinen Mitteln aus dieser entfernt werden können.

Es ist gezeigt worden, daß auch bei der Destillationsentsäuerung diese Stoffe eine sehr nachteilige Wirkung haben. Teilweise zersetzen sie sich bei den hohen Temperaturen der Destillation zu flüchtigen Zersetzungsprodukten, welche von der Fettsäure mitgerissen werden, um später die Farbe der Fettsäuren ungünstig zu beeinflussen, teilweise bedingt ihre Gegenwart in den Oelen eine Benachteiligung des Neutralöles selbst, sodaß die Rückstandsöle der Fettsäure-Destillation nach der Nachbehandlung mit Lauge ein größeres Quantum Bleichmittel für die Entsäuerung beanspruchen.

Man war sich seit langem darüber im klaren, daß ein Fortschritt in der Oelraffination erst dann zu erzielen sein wird, wenn es gelingt, die beiden Prozesse: Entschleimung und Entsäuerung voneinander zu trennen. Auf Grund der bereits mitgeteilten Untersuchungen wußte man, daß die Laugenentsäuerung von entschleimten Oelen eine reinere Fettsäure, einen geringeren Alkaliverbrauch und einen geringeren Verlust an Neutralöl zur Folge haben wird. Man wußte ferner, daß ein solches Oel wirtschaftlicher entfärbt werden kann. Es fehlte aber an billigen Methoden zur Entfernung dieser Oelverunreinigungen, und zwar deswegen, weil man das physikalische und chemische Verhalten dieser Körper zu wenig gekannt hat. Man wußte nur so viel, daß man z. B. aus den rohen Oelen die Schleimkörper, welche der Verwendung dieser Oele in der Lack- und

Firnis-Industrie sehr stark hinderlich sind, in der Weise entfernen kann, daß man die Oele monatelang unter bestimmten Bedingungen lagern läßt, oder indem man das Oel kurze Zeit auf sehr hohe Temperaturen, auf etwa 270—300°, kurz erhitzt. Man wußte ferner, daß man eine teilweise Entschleimung dadurch herbeiführen kann, daß man die rohen Oele mit einem größeren Prozentsatz Kieselgur oder besser Bleicherden behandelt. Für die Zwecke der Speiseölraffination waren diese Verfahren nicht ohne weiteres zu verwenden. Erhitzen auf 300° ist eine Maßnahme, die sich bei einem Speiseöl von selbst verbietet. Auch ist diese Maßnahme (das „Brechen") durchaus nicht auf alle Oele anwendbar. Behandeln mit mehreren Prozenten Bleicherde ist wiederum eine viel zu teure Operation, auch ist der Effekt erst bei Anwendung größerer Mengen Bleicherde wirkungsvoll.

Auch hier, wie auf so vielen anderen Gebieten der Chemie, hat erst die Erforschung der Kolloidnatur der Schleimkörper zu einer einfachen Methode der Entschleimung geführt, zu einer Methode, welche es gestattet, die Schleimkörper mit denkbar einfachen Mitteln und geringen Kosten, und noch dazu in einer leicht filtrierbaren Form (der beim Brechen entfallende Schleim läßt sich keineswegs leicht filtrieren) vom Oel abzutrennen.

Es ist ein erfreuliches Anzeichen für das Interesse, das in letzter Zeit die wissenschaftliche Chemie der Oelforschung entgegenbringt, daß gleiche oder auf demselben Prinzip beruhende Methoden zur Entfernung der Schleimkörper von mehreren unabhängig voneinander arbeitenden Stellen entdeckt worden sind. Es hat sich gezeigt, daß man die Schleimstoffe und übrigen Verunreinigungen, die in den Oelen in Lösung enthalten sind, äußerst leicht in eine ölunlösliche Form überführen kann, wenn man das Oel mit geringen Mengen Wasser bei mäßigen Temperaturen behandelt, wobei die Schleimkörper h y d r a t i s i e r t werden und dadurch in eine ölunlösliche Form übergehen.

### Entschleimung durch Hydratation.

Verfahren von Ayres und Clark.[41])

Das im Jahre 1922 angemeldete Verfahren betrifft die Entfernung von kolloidal gelösten Verunreinigungen und Farbstoffen des Rohöles durch Behandeln mit einer beschränkten Menge Wasser oder einer wässrigen Lösung, wobei die Verunreinigungen hydratisiert und ölunlöslich gemacht werden. Das vorbehandelte Oel zeigt größere Haltbarkeit und erfordert weniger Alkali bei der Entsäuerung, bei größerer Ausbeute an Raffinat, d. h. bei kleinerem Verlust an Neutralöl. Für die Koagulation der Kolloide wird im allgemeinen dem Oel weniger als 3 % Wasser zugesetzt. Das Phänomen ist kein Adsorptionsvorgang, sondern allem Anschein nach handelt es sich um eine molekulare Verbindung der Kolloide mit Wasser, analog der Wasseraufnahme bei der Krystallisation von Salzen oder der Wasseraufnahme durch Gelatine, also kurz um eine Hydratationserschei-

[41]) AP. 1 737 402 (Sharples Speciality Co.).

nung. Die koagulierten Produkte erscheinen unter dem Mikroskop völlig homogen. Diese Verunreinigungen würden, falls man sie im Oel beläßt, mit der Lauge reagieren unter Bildung eines höchst intensiven Emulgierungsmittels, wodurch bei der Raffination viel größere Mengen Neutralöl verloren gehen würden. Nach Beseitigung der Alkali absorbierenden Verunreinigungen läßt sich dann die Entsäuerung mit einem Bruchteil der sonst benötigten Alkalimengen durchführen.

Bemerkenswert ist, daß sich die Entschleimung durch Hydratation nur mit geringen Mengen Wasser durchführen läßt. In Gegenwart von viel Wasser findet diese Koagulation überhaupt nicht statt, wird aber nur soviel Wasser angewandt, als zur Hydratisierung der Verunreinigungen notwendig ist, so wird die Tendenz zur Emulsionsbildung herabgesetzt, und der Niederschlag scheidet sich in einer leicht entfernbaren Form aus; bei Gegenwart überschüssigen Wassers zeigt der Niederschlag die Neigung, sich im Oel zu verteilen, was seine Beseitigung natürlich erschwert. Sehr gute Ergebnisse werden auch erzielt bei Anwendung einer Lösung, die wenig Stärke, Salze oder Alkali enthält, mit hohen Salzkonzentrationen ist dagegen eine Hydratation nicht zu erzielen.

Die Menge des für die Hydratation erforderlichen Wassers variiert in weiten Grenzen mit der Natur des Oeles und muß durch Vorversuche genau ermittelt werden. In der Praxis wird die Höhe des Wasserzusatzes in der Weise festgestellt, daß man in Vorversuchen den Charakter der mit verschiedenen Wassermengen erhaltenen Niederschläge beobachtet. Es wird so viel Wasser zugesetzt, bis im Niederschlag neben den koagulierten Schleimkörpern auch Wassertröpfchen sichtbar werden. Dadurch und durch die Unlöslichkeit des Koagulats im Oel wird der richtige Hydratationspunkt erkannt. Die Gegenwart von Wassertropfen im Koagulat wird am besten unter Mikroskop festgestellt. Von Wichtigkeit ist es Bedingungen zu vermeiden, welche eine Dehydratation des Niederschlages bewirken könnten.

Die zu entfernenden Verunreinigungen, die an sich hydrophob oder wasserabstoßend sind und deshalb zur Bildung von Wasser-in-Oel-Emulsionen neigen, werden leicht in hydrophile oder wasseranziehende Kolloide verwandelt, welche die Tendenz haben, in Gegenwart von Alkali Oel-in-Wasser-Emulsionen zu stabilisieren. Im hydrophilen Zustande neigen diese Verunreinigungen nicht zum Hydratisieren mit Wasser. Stärke anzuwenden empfiehlt sich deswegen, weil durch die hydrophilen Eigenschaften der Stärke die Tendenz gewisser Oele zur Bildung von Wasser-in-Oel-Emulsionen herabgedrückt wird.

Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt: Etwa 20 g einer 2 %igen Stärkelösung werden mit 1000 g Rohöl bei etwa 60° C bis zur Koagulation stark angerührt und in einer Zentrifuge oder sonstwie von den Koagulaten befreit. Die Verrührung kann auch in einer Emulgiermaschine und dergleichen erfolgen. Ein rohes Cottonöl mit 1,13 % freier Fettsäure erforderte zur Neutralisation 10 % Lauge von 14,72 Bé. Nach der Entschleimung mit Stärkelösung kann die Entsäuerung mit 8,9 % NaOH durch-

geführt werden. Nach der Entschleimung mit reinem Wasser (1 %) bei ca. 83° kann die Entsäuerung sogar mit 5,3 %, also der halben Laugenmenge durchgeführt werden. Der Raffinationsverlust sank von 10 % auf 5,3 %. Auch eine bedeutende Farbverbesserung trat nach der Entschleimung ein.

Bemerkenswert ist, daß alte, mehrere Jahre gelagerte Oele sich nicht mehr in der geschilderten Weise entschleimen lassen; es empfiehlt sich deshalb, die Entschleimung an frischen Oelen vorzunehmen. Das hat noch überdies den Vorteil, daß das entschleimte Oel eine viel größere Haltbarkeit besitzt und nicht mehr so stark zur Säurebildung und Ranzigkeit neigt.

P a t e n t a n s p r u c h : „Reinigung von Fetten und Oelen, welche öllösliche Verunreinigungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das Oel mit solchen Mengen Wasser (1—5 %) bzw. wässrigen Lösungen von Stärke, Salzen usw. verrührt und erwärmt wird, daß die Verunreinigungen ausgeschieden und in eine ölunlösliche Form verwandelt werden und Trennung des Niederschlages vom Oel unter Vermeidung eines Ueberschusses an Wasser, der mit Oel Emulsionen bilden würde."

Es ist bemerkenswert, daß dieses Verfahren in Deutschland nicht zum Patent angemeldet worden ist. Wahrscheinlich ging der Erfinder von der irrigen Annahme aus, das Verfahren sei nur für Cottonöl geeignet.

Von weiteren Verfahren, welche die E n t s c h l e i m u n g d u r c h H y d r a t a t i o n durchführen wollen, seien die folgenden genannt:

W. K e l l e y[42]) läßt das Oel (Cottonöl) bei 37° mit 5—10 % Wasser kurze Zeit (etwa 5 Minuten) stark verrühren. Hierbei werden große Anteile der kolloidal gelösten Verunreinigungen koaguliert. Nach vollendeter Koagulation wird das Rührwerk abgestellt und das Gemisch der Ruhe überlassen. Die wässrige Schicht, welche das Koagulat enthält, wird abgezogen und das Oel bei einer etwas höheren Temperatur gebleicht. Nach der Filtration wird die Fettsäure bei entsprechend hoher Temperatur im Vakuum abdestilliert.

Wie man sieht, beruht hier die Entschleimung auf dem gleichen Prinzip wie in dem zuerst geschilderten amerikanischen Patent, jedoch scheint K e l l e y das Wesen seiner Erfindung nicht so klar erkannt zu haben. Es gelang ihm auch offenbar nicht, den Schleim in eine leicht abtrennbare oder gar filtrierbare Form zu verwandeln, was nach den heutigen Methoden der Entschleimung durchaus möglich ist.

B a y l i s erhielt ebenfalls ein Patent[43]) auf die Entschleimung von Cottonöl durch Verrühren mit Wasser. Das Oel wird bei Temperaturen von etwa 23—43° unter starkem Rühren mit etwa 10 % Wasser verrührt. Hierbei „brechen" die Verunreinigungen, welche dann entfernt werden können.

[42]) AP. 1 747 675.
[43]) AP. 1 725 895.

Nemirowski[44]) hat bei Entschleimungsversuchen mit Lösungen von Elektrolyten bemerkt, daß die Säurezahl nach der Entschleimung zurückgeht und daß das entschleimte Oel mit geringeren Alkalimengen entsäuert werden kann. Er empfiehlt eine Vorbehandlung des Oeles mit einer äußerst verdünnten (0,001—0,002 %) Lösung von Natronlauge bei 30—50° vorzunehmen. Führt man die Hydratisierung bei diesen Temperaturen in der genau ermittelten Wassermenge durch, so fallen die Schleimkörper in einer körnigen, wenig Oel einschließenden und leicht filtrierbaren Form aus. Man kann sie z. B. unter Zusatz von etwas Kieselgur leicnt abfiltrieren. Dieses Verfahren ist in der Oeffentlichkeit teilweise falsch beurteilt worden, so z. B. von Keutgen.[45]) Es handelt sich bei diesem Verfahren durchaus nicht um eine stufenweise Entsäuerung mit Natronlauge, sondern die Spur Alkali, die man dem Oel zusetzt, spielt nur die Rolle eines Elektrolyten, welches die Hydratisierung und Ausfällung der Schleimkörper erleichtert.

Turner[46]) will die Ausscheidung der Schleimstoffe durch Erhitzen des Oeles mit dem halben Volumen Wasser bei über 100° im Vakuum vornehmen. Vermutlich findet auch bei diesem Verfahren die Entschleimung erst dann statt, wenn eine große Menge des Wassers bereits verdampft ist.

Nach einem Verfahren der Metall-Gesellschaft[47]) sollen die in Oelen und Fetten suspendierten oder kolloidal gelösten Verunreinigungen durch Erhitzen in Hochvakuum bei möglichst tiefer Temperatur und darauffolgender Filtration entfernt werden können. Das Hochvakuum wird durch ein zwischen Kocher und Kondensator eingeschaltetes Dampfstrahlgebläse erzeugt, z. B. wird rohes Sesamöl unter Rühren bei 50° unter hohes Vakuum gesetzt, nach einer halben Stunde auf 22° abgekühlt und filtriert.

### Entschleimung mit chemischen Mitteln.

Hebden[48]) führt die Entschleimung auf einem nicht mehr ganz unbekannten Wege, durch Behandeln mit basischem Aluminium-Tannat, durch. Er hat gefunden, daß durch Zusatz von in Wasser suspendierten basischen Metall-Tannaten eine vollständige Befreiung der Oele von Schleimkörpern ermöglicht wird. Er empfiehlt die Anwendung von Aluminium-, Eisen- oder Titan-Tannat, weil diese Salze ungiftig sind und mit den freien Fettsäuren des Oeles nicht in Reaktion treten. Das Oel wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 0,01 %igen Suspension von Aluminium-Tannat in Wasser verrührt. Hierbei sollen nicht nur die kollidal gelösten Oel-Verunreinigungen ausgeschieden werden, sondern es findet gleichzeitig auch eine Entfernung von etwa 50 % der Oelfarbstoffe statt. Das so vorbehandelte Oel ist erheblich stabiler und neigt nicht

44) Chem. Ztbl. 1929, II, 3077.
45) Seifensied.-Ztg. 1930.
46) AP. 1 448 581.
47) EP. 275 536.
48) AP. 1 745 367.

mehr in dem gleichen Maße zum Ranzigwerden wie unbehandeltes Rohöl. Das ist zugleich ein Beweis, daß es nicht die freien Fettsäuren als solche sind, welche die Ranzigkeit der Oele verursachen.

Hermann Bollmann[49]) verwendet zur Vorreinigung von Oelen aus lecithinhaltigen Saaten, z. B. Sojabohnen, Bariumhydroxyd. Bei der Entsäuerung lecithinhaltiger Oele mit Alkohol entstehen leicht lästige Emulsionen, die auf die emulgierende Wirkung der Phosphatide zurückzuführen sind. Letztere lassen sich restlos entfernen, wenn man dem Oel kleine Mengen Bariumhydroxyd zusetzt. Schüttelt man z. B. 90 Teile Sojabohnenöl mit 10 Teilen einer 0,1 %igen Lösung von Bariumhydroxyd bei Zimmertemperatur, so werden die Phosphatide ausgeschieden, während der Gehalt des Oeles an freien Fettsäuren nur ganz wenig zurückgeht. Das vorbehandelte Oel läßt sich wesentlich besser entsäuern und bleichen.

Zwecks Ausfällung der kolloidal gelösten Bestandteile und Stabilisierung der Destillatfettsäuren werden nach Wecker[50]) mit den Flüssigkeitsnebeln chemische Agenzien, z. B. Wasserstoffsuperoxyd oder Schwefeldioxyd, zerstäubt und in die zu behandelnden Stoffe eingeführt; gegebenenfalls können diese Stoffe schon vor der Destillation zugesetzt werden.

Die Metallgesellschaft[51]) behandelt das Oel zwecks Entfernung derjenigen Verunreinigungen, die bei der Destillation der Fettsäuren mit übergehen und die Fettsäuren verunreinigen würden, mit verdünnter Mineralsäure. Es bildet sich ein Niederschlag, nach dessen Entfernung erst das Oel der Hochvakuumdestillation unterworfen wird.

Die Metallgesellschaft schlägt ferner vor[52]), die Entschleimung der Oele, welche durch Hochvakuumdestillation entsäuert werden sollen, an der Miscella selbst vorzunehmen, indem das Oel-Benzingemisch mit verdünnten Mineralsäuren behandelt wird. Dabei findet Koagulation der Schleimkörper statt. Nach Entfernung der Schleimkörper wird die Benzinlösung des Oeles mit Bleicherde bzw. mit Bleicherde plus Aktivkohle von der noch verbleibenden Mineralsäure befreit und gleichzeitig gebleicht. Dann wird das Oel von den Bleichmitteln abfiltriert, vom Lösungsmittel durch Destillation befreit und durch Wasserdampf-Destillation entsäuert. Die Destillation des Lösungsmittels und der Fettsäuren erfolgt hintereinander in dem gleichen Apparat.

Bei der Entsäuerung von Oelen durch Vakuum-Destillation mit Wasserdampf gehen die im Oel enthaltenen Oxyfettsäuren nicht über, sondern verbleiben im Destillations-Rückstand. Bei restloser Entsäuerung durch Destillation würden sich also diese Oxyfettsäuren im Rückstand störend bemerkbar machen. Die Metallgesellschaft[53]) fand, daß

49) DRP. 440 327.
50) DRP. 464 054.
51) EP. 307 750.
52) FP. 694 801, EP. 311 730.
53) FP. 671 047.

man die Oxysäuren teilweise zerstören, teilweise in mit Wasserdampf flüchtige Verbindungen überführen kann, wenn man das Oel vor der Destillation mit Permanganat, Chromat und ähnlichen Oxydationsmitteln behandelt.

Ein insbesondere für Sulfur-Olivenöl angepaßtes Entschleimungsverfahren beschreibt die I. G. Farbenindustrie.[54]) Das Rohöl wird bei 60—80° mit konzentrierter Salzsäure, Ameisensäure, Phosphoroxychlorid und dergleichen behandelt. Die Harz- und Schleimstoffe werden bei dieser Behandlung koaguliert, wobei sie auch andere Verunreinigungen mitreißen. Bei der Behandlung mit den konzentrierten Säuren findet auch eine Zersetzung der Eisenseife statt. So wird z. B. Sulfuröl mit 1—4 % starker Salzsäure bei 80° langsam verrührt. Der zunächst entstehende feine Niederschlag ballt sich zu größeren Flocken zusammen, bei hohem Schleimgehalt bildet sich eine schwarze, zähflüssige Masse. Man läßt absitzen, zieht die untere Schicht ab und wäscht das Oel mit Wasser aus; bei der letzten Waschung empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Bisulfit, um die letzten Reste der Säure zu neutralisieren. Hierauf wird das Oel durch Behandeln mit Naßdampf oder auf andere Weise entsäuert.

### Entschleimung durch Adsorptionsmittel.

Die Celite Products Cy[55]) empfiehlt ihre Produkte für die Entschleimung von Oelen. Tatsächlich läßt sich die Entschleimung mit den eine sehr große Oberfläche besitzenden Filtrationsmitteln mit einem geringeren Prozentsatz durchführen als etwa mit Kieselgur oder Bleicherde, auch erleichtern diese Mittel ohne Zweifel die Abfiltrierung der Schleimkörper. Ihr hoher Preis verbietet aber die Anwendung größerer Mengen der Celit-Filtrationsmittel in einem Verfahren, das aus naheliegenden Gründen nur dann angebracht ist, wenn es ohne größere Aufwendungen ausgeführt werden kann.

Harris[56]) empfiehlt für die Entschleimung und Stabilisierung des Oeles eine Vorbehandlung mit einem Gemisch von etwa $^1/_4$ % Entfärbungskohle und $^1/_4$ % Bleicherde. Nach einer solchen Vorbehandlung ging der Raffinationsverlust von Cottonöl von 8,1 % auf 5,95 %, bei einem Fettsäuregehalt von 2,9 %, zurück. Ein in gleicher Weise vorbehandeltes Cocosöl mit 5 % Fettsäuregehalt ließ sich mit einem Raffinationsverlust von 5,5 % mit Lauge entsäuern. In diesem Fall entsprach also der Raffinationsverlust beinahe dem theoretisch errechneten.

Wolff[57]) empfiehlt für die Entschleimung von Olivenöl eine Ultrafiltration durch Kollodiummembranen vorzunehmen, wobei die Schleimstoffe abgeschieden und durch Schleudern abgetrennt werden. Für die Praxis wird natürlich dieses Verfahren zu kompliziert sein.

[54]) EP. 326 539.
[55]) Journ. Oil Fat. Ind., Bd. 4, S. 339 (1927).
[56]) Cotton Oil Press, **11**, Nr. 5 (1927).
[57]) Chim. et Ind.: **19**, Sonderheft, S. 518 (1928).

Von den beschriebenen Methoden wird man ohne Zweifel denjenigen, welche die Abscheidung der Schleimstoffe durch Behandeln mit Wasser bewerkstelligen, den Vorzug geben. Tatsächlich beginnen diese Verfahren sich bereits dort einzuführen, wo man zur Destillationsentsäuerung übergegangen ist.

Wie man sieht, wird durch die Einführung der Destillationsentsäuerung der Arbeitsgang der Raffinerien um eine bzw. um zwei Stufen vermehrt. Allerdings sollte die Vorbehandlung der Oele zwecks Entfernung der kolloidal gelösten Verunreinigungen ganz allgemein in der Raffineriepraxis Anwendung finden, gleichgültig, ob die Entsäuerung mit Lauge oder durch Destillation vorgenommen wird. In beiden Fällen führt die Entschleimung zu einer Verbesserung der Qualität der Fettsäuren und des zurückbleibenden neutralen Oeles. Vielleicht ist dieses Verfahren bei der Laugenentsäuerung sogar von noch größerer Wichtigkeit als bei der Destillation. Denn es stellt ein einfaches Mittel dar, um den Verlust an neutralem Oel und an Lauge zu reduzieren. Bei der Destillationsentsäuerung führt die Vorentschleimung zu einer haltbareren Fettsäure und zu einem leichter weiter zu behandelnden Rohöl.

## Neutralisation der Rohöle durch Veresterung.

Zum Unterschied zu den beschriebenen Verfahren, welche die Neutralisation der Oele durch Entfernen der freien Fettsäuren vornehmen, sei es, indem sie diese in Seifen überführen oder indem sie die Fettsäuren als solche herauslösen, oder indem die Fettsäuren vom Oel abdestilliert werden, sind in den letzten Jahren einige Versuche unternommen worden, welche die Ueberführung der Fettsäuren in Ester des Glycerins oder anderer Alkohole, in welcher Form sie dann natürlich im Oel verbleiben können, zum Gegenstand haben.

Sollten diese Bestrebungen einmal zu einem praktisch brauchbaren Verfahren führen, dann wäre dies ganz gewiß als ein großer technischer Fortschritt zu begrüßen. An sich ist es, wie unter dem Kapitel „Destillationsentsäuerung" erwähnt, schon heute möglich, das Rohöl bis auf die Beimengungen, die chemisch nicht zur Klasse der Fette gehören, also einschließlich der im Rohöl enthaltenen freien Fettsäuren, in speisefähiges Oel umzuwandeln. Dies geschieht durch Abdestillieren der Fettsäuren mit Wasserdampf und Verestern der reinen oder nahezu reinen Destillat-Fettsäuren mit Glycerin zu sogenanntem „synthetischen Raffinat". Noch einfacher wäre es, wenn es gelänge, die freien Fettsäuren des Rohöles unmittelbar, ohne sie vorher vom Oel abzutrennen, in Glyceride umzuwandeln und dann das Rohöl in üblicher Weise zu raffinieren. Vorläufig ist aber dieses Verfahren noch viel zu umständlich, um in der Praxis eine Rolle zu spielen. Die Veresterung mit Glycerin muß bei hohen Temperaturen und in größerer Luftleere vorgenommen werden, um das gebildete Reaktionswasser dauernd aus dem Prozeß zu entfernen. Auch handelt es

sich um eine langsam und reversibel verlaufende Reaktion, die mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Das gesamte neutrale Oel wird bei diesem Vorgang mitgeschleppt und dadurch ebenfalls längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt. Man sieht also, daß es sich hier durchaus nicht um eine technologisch einfache Operation handelt. Die Idee, die freie Fettsäure in neutrales Oel zu verwandeln und dadurch den Betrieb der Raffinerie so auszugestalten, daß das Rohöl so gut wie restlos der Ernährung zugeführt werden kann, ist aber zweifellos bestechend.

Bereits im Kriege hat H. H. Franck versucht, die Raffinationsfettsäuren mit Alkoholen, und zwar mit Aethylenglykol nach der Formel:

$$2\ R \cdot CO_2H + HO\,CH_2 \cdot CH_2\,OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO\,OR \\ \vert \\ CH_2 \cdot CO\,OR \end{array}$$

in neutrale Ester zu verwandeln. Bedenklich erscheint die Anwendung des Glykols für die Veresterung, da theoretisch wenigstens die Möglichkeit besteht, daß solche Ester im Organismus zu Oxalsäure abgebaut werden könnten. Fütterungsversuche, die Franck im Kriege in großem Maßstabe ausgeführt hat, lassen allerdings die Bildung der giftigen Oxalsäure als Verdauungsprodukt der Glykolester wenig wahrscheinlich erscheinen.

Die Veresterung mit Glykol hat aber Franck nur aus dem Grunde vorgeschlagen, weil damals an eine Anwendung von Glycerin, eines der wichtigsten Sprengstoff-Rohmaterialien, nicht zu denken war. Bei dem in letzter Zeit stark gesunkenen Glycerinpreis ständen der Anwendung des Glycerins für die Veresterung praktische Bedenken nicht entgegen. Im Verlaufe des letzten Jahrzehnts ist auch tatsächlich eine größere Reihe von Verfahren bekannt geworden, welche die Neutralisation der Rohfette durch Umwandlung in Glycerinester zum Gegenstand haben. Die wichtigsten Verfahren sollen hier kurz beschrieben werden:

Nach Schloßstein[58]) wird das Rohöl zunächst mit einem Emulgierungsmittel, wie z. B. Twitchell-Reagenz oder einer anderen aromatischen Sulfofettsäure vermischt und hierauf im Vakuum mit der entsprechenden Menge Glycerin (oder Glykol) in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie z. B. Aceton oder Alkohol, behandelt. Das verwendete Emulgierungsmittel darf weder im Oel noch in dem Alkohol, der verestert werden soll, löslich sein. Die Veresterung erfolgt mit der stöchiometrisch berechneten Glycerin- bzw. Glykolmenge.

Francesconi und Gaslini[59]) verwenden als Katalysator für die Veresterung Knochenkohle. In einem geschlossenen Apparat wird das Oel mit 1 % Knochenkohle versetzt und nach Zusatz von insgesamt 150 % der stöchiometrisch berechneten Glycerinmenge bei 170° stufenweise verestert. Das überschüssige Glycerin wird nach vollendeter Veresterung durch Auswaschen entfernt. Die noch verbleibende freie Fettsäure wird durch Alkali beseitigt. Als wichtigste Angabe dieses Patents ist die

[58]) AP. 1 447 898.
[59]) EP. 225 498

stufenweise Zugabe des Glycerins anzusehen. Nur unter Vermeidung eines während der ganzen Reaktionsdauer vorhandenen Glycerinüberschusses ist es möglich, die Bildung von sauren Estern, d. h. von Mono- und Diglyceriden zu vermeiden — eine der Schwierigkeiten der Fettsäureveresterung.

Die Technical Research Works Ltd.[60] versucht die Bildung von Mono- und Diglyceriden bei der Veresterung der Rohöle in der Weise zu verhindern, daß sie die Reaktion nicht mit Glycerin, sondern mit Monoglyceriden bzw. mit einem Gemisch von Mono- und Diglyceriden der gleichen Fettsäuren vornimmt, die im Rohöl enthalten sind. Die Veresterung erfolgt im Vakuum oder unter Durchleiten eines indifferenten Gasstromes. Z. B. werden 100 kg Cocosöl mit 10,2 % freier Fettsäure mit ca. 3 kg Cocosölfettsäuremonoglycerid drei Stunden auf 250° im Kohlensäurestrome erhitzt. Das veresterte Produkt enthält noch 2 % freie Fettsäuren und ist völlig frei von Mono- und Diglyceriden.

Die Metallgesellschaft[61] fand, daß die Veresterung wesentlich erleichtert und beschleunigt werden kann, wenn man das Erhitzen von Oel und Glycerin in einem Hochvakuum von 2 mm Hg vornimmt, an Stelle des durch Kaltwasser-Kondensation erreichbaren Vakuums von 40—60 mm. Der Vorteil des Hochvakuums besteht darin, daß das Reaktionswasser schneller aus der Reaktions-Zone entweicht; auch läßt sich die Veresterung im Hochvakuum bei entsprechend niedrigerer Temperatur durchführen, sodaß Zersetzung und Polymerisation des Oeles vermieden wird. Das Hochvakuum wird durch ein zwischen Reaktionsgefäß und Kondensator eingebautes Dampfstrahlgebläse erzeugt.

Nach dem Verfahren von F. Gruber[61a] kann die Veresterung mit Glycerin bei wesentlich tieferen Temperaturen vorgenommen werden, wenn man als Katalysatoren pulverige Metalle, wie Eisen, Mangan, Antimon, Wismut, Zinn, Blei, Titan oder deren Legierungen verwendet. Auch ein Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisilicaten wird empfohlen. So soll Olivenöl mit 60 % freier Fettsäure mit 6,6 % Glycerin von 30° Bé in Gegenwart von 0,5 % eines aus je 4 Teilen Antimon und Zinn und 2 Teilen geglühtem Kaliumsilicat bestehenden Katalysators durch siebenstündiges Erhitzen auf 160° in ein nahezu neutrales Produkt umgewandelt werden.

Die I. G. Farbenindustrie[62] neutralisiert die Rohöle mit Aethylenoxyd oder seinen Homologen, z. B. Propylenoxyd. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in zwei Stufen nach dem Schema:

$$1.\ \overset{\diagup O \diagdown}{CH_2 \cdot CH_2} + HO\,OC \cdot R = HO\,CH_2 \cdot CH_2\,O\,CO\,R.$$

$$2.\ R \cdot CO\,OH + HO\,CH_2 \cdot CH_2\,O\,COR = RO\,CO\,CH_2 \cdot CH_2\,O\,CO\,R + H_2\,O$$

und führt bei Anwendung von Aethylenoxyd zur Bildung von Fettsäureestern des Glykols, also zu Produkten, die mit Fetten nicht identisch sind.

[60]) AP. 1 419 109.
[61]) EP. 291 767.
[61a]) Franz. P. 677 711.
[62]) DRP. 504 128.

Die Anwendung von Aethylenoxyd an Stelle von Aethylenglykol wird aber die Veresterung erleichtern, auch entsteht bei dieser Reaktion nur die halbe Menge Reaktions-Wasser, wie bei Anwendung von Glykol. Als Katalysatoren für die Veresterung werden Acetate, Phosphate, schwache Säuren und dergl. verwendet. Bei Anwendung der Alkylenoxyde kann die Veresterung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erfolgen als bei den bisherigen Veresterungsmethoden (mit Alkoholen). Vermutlich entstehen dabei Oxyalkylester der Fettsäuren, deren freie Hydroxylgruppe weiter verestert werden kann. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte sollen weniger dunkel gefärbt sein, wie die beim Erhitzen der Fettsäuren bzw. des Rohöles mit Glykol im Vakuum gebildeten. Das Verfahren läßt sich auch auf Oele anwenden, die den gewöhnlichen Entsäuerungsverfahren nicht zugänglich sind, z. B. Rizinusöl. (Es trifft übrigens nicht zu, daß man Rizinusöl nach den gewöhnlichen Verfahren nicht entsäuern kann.)

1. Beispiel: 250 Teile Leinöl, Säurezahl 10,6, werden mit 20 Teilen Aethylenoxyd in einem Druckgefäß 4 Stunden auf 135—140° erhitzt. Das überschüssige Aethylenoxyd wird dann abdestilliert. Das zurückbleibende Oel, welches bei der Behandlung seine Farbe nicht verändert hat, hat die Säurezahl 0,084, ist also praktisch neutral.

2. Beispiel: In einem mit Raschigringen gefüllten Turm wird Leinöl bei einer Temperatur von 160—170° umgepumpt; gleichzeitig wird Aethylenoxyd von unten in den Turm im Kreislauf eingeleitet; nach einigen Stunden ist das Oel neutral.

Das Hauptanwendungsgebiet dieses Verfahrens werden, wie aus den Beispielen hervorgeht, technische Oele sein. Aus den Beispielen geht aber auch hervor, daß mit den Alkylenoxyden die Veresterung tatsächlich eine viel vollkommenere ist als mit den entsprechenden Alkoholen.

Aus dieser kurzen Uebersicht der Veresterungsverfahren ist zu ersehen, daß es sich hier um einen komplizierten Vorgang handelt. Abgesehen von der Notwendigkeit, die Reaktion im Vakuum vorzunehmen, das Oel mehrere Stunden hoch zu erhitzen usw. sind noch Vorrichtungen notwendig für die Abkühlung des veresterten Oeles unter Vakuum, für das Auswaschen des überschüssigen Glycerins usw. usw. Die Reaktion ist nicht quantitativ und es bleibt stets eine gewisse Menge freier Fettsäure zurück, welche mit Lauge entfernt werden muß. Da das Oel mehrere Stunden hohen Temperaturen ausgesetzt wird, so ist eine Schädigung und Nachdunklung des Oeles, die sich beim nachträglichen Bleichen durch einen größeren Verbrauch an Bleichmitteln bemerkbar macht, unausbleiblich. Auch ist es nicht einfach, die Veresterung mit Glycerin — und für die Zwecke der Speiseölraffination kommt nur eine Umwandlung der Fettsäuren in das Triglycerid in Frage — so vorzunehmen, daß keine Mono- und Diglyceride entstehen. Aus allen diesen Gründen ist der Veresterung der aus dem Oel isolierten Destillatfettsäuren der Vorzug zu geben. Und nur von dieser Methode kann vorläufig als von einem praktisch realisierbaren Raffinationsverfahren die Rede sein.

# Die Entfärbung der Oele.

## 1. Die Bleicherden.

Die chemische Bleiche der Oele gehört längst der Vergangenheit an, und heutzutage werden Speiseöle ausschließlich durch physikalische Adsorptionsmittel entfärbt. Als der einzige große Fortschritt auf dem Gebiete der Entfärbung durch Adsorption ist die zunehmende Verwendung von aktiven Kohlen für die Oelbleicherei anzusehen. Ihre Einführung in der Oelindustrie begann kurz nach dem Kriege, die Anwendungsmöglichkeiten der Aktivkohlen sind aber noch lange nicht erschöpft und die Technologie ihrer Anwendung von den Oelraffineuren noch nicht klar genug erkannt und erforscht. Eine andere Industrie, die ebenfalls Aktivkohle in großem Maßstabe für die Entfärbung verwendet, die Zuckerraffination, hat sich dagegen von Anfang an mit der Frage der rationellsten Anwendung und Ausnutzung der in den Entfärbungskohlen aufgespeicherten großen Aktivitätsvorräte befaßt und erreichte auch tatsächlich große und wichtige Erfolge auf diesem Gebiete, die der Oelindustrie nur wenig bekannt sind und von denen die Oelindustrie noch leider keinen Gebrauch macht.

Vor dem Auftauchen der Entfärbungskohlen verwendete man für die Oelentfärbung ausschließlich Bleicherde, während heute die Bleichung mit einem Gemisch von Bleicherde und Aktivkohle vorgenommen wird. Es sei jedoch gleich hier bemerkt, daß bei gewissen Oelen die an sich erheblich aktiveren Entfärbungskohlen vollständig versagen.

Im Jahre 1785 hat Lowitz festgestellt, daß einfache Holzkohle ein gewisses Adsorptionsvermögen für Farbstoffe besitzt. Zum Beginn des 19. Jahrhunderts wurden die entfärbenden Eigenschaften der Knochenkohle erkannt; diese wurde dann zum wichtigsten Entfärbungsmittel von Rohzuckerlösungen. Bei der Oelentfärbung zeigt allerdings Knochenkohle nur eine geringe Wirkung. Auch die früher in der Oelindustrie angewandten sogenannten Entfärbungspulver, deren Wirkung auf die Gegenwart mehr oder weniger gut aktivierten Kohlenstoffs beruht hat, wurde später durch die einfacher anzuwendenden und aktiveren Bleicherden verdrängt.

Die Bleicherden sind Silicate wechselnder Zusammensetzung, deren Hauptbestandteile Aluminiumoxyd, Kieselsäure und chemisch gebundenes Wasser sind. Die in den meisten Bleicherden außerdem noch enthaltenen Oxyde des Calciums, Magnesiums, Eisens usw. sind als Beimengungen anzusehen, denen bei der Adsorptionsentfärbung wahrscheinlich keinerlei Bedeutung zukommt.[63])

Vor dem Auftauchen der „aufgeschlossenen" oder aktivierten deutschen Bleicherden spielte die nach ihrem Ursprungsort benannte Floridaerde in der Oelentfärbung neben der sogenannten Fullererde die Hauptrolle. Die Floridaerde besteht aus ca. 57 % Kieselsäure, ca. 11 % Alu-

[63]) Z. angew. Chem. 1927, 337.

miniumoxyd, ca. 6 % Magnesiumoxyd und je 3 % Eisen- und Calciumoxyd; der Rest aus teilweise chemisch als Hydrosilicat gebundenem Wasser.

Im Gegensatz zu den deutschen aufgeschlossenen Erden besitzt die Floridaerde bereits in natürlichem Zustande ein erhebliches Entfärbungsvermögen für Oele und Fette. Ihre Aufbereitung gestaltet sich deshalb sehr einfach und besteht im wesentlichen in der Schlämmung und Vermahlung auf passende Korngröße.

Die in England viel verwendete Fullererde ist ebenfalls eine natürliche, durch Vermahlen von Ton hergestellte Bleicherde.

In der Nähe von Karlsbad ist vor ganz kurzem gleichfalls ein Tonlager gefunden worden, das für die Gewinnung von Naturbleichen geeignet zu sein scheint. Die neue Bleicherde kommt unter dem Namen „Carlonit" in den Handel. Sie hat schwach alkalische Reaktion und soll beim Vorbleichen bzw. im Gemisch mit Aktivkohle beim Bleichen von Oelen gute Dienste leisten.

Wie angegeben, ist Floridaerde von Natur aus mit einem gewissen Adsorptionsvermögen für die Oelfarbstoffe ausgestattet. Durch eine Nachbehandlung mit chemischen Mitteln läßt sich die Entfärbungskraft dieser Erde nicht oder nicht nennenswert steigern. Das Gleiche gilt für Fullererde und wahrscheinlich auch für Carlonit. Das einzige Mittel zur Erhöhung der Entfärbungswirkung dieser Bleicherden besteht in der Vergrößerung ihrer Oberfläche durch Vermahlung. Da die Adsorptionsmittel durch ihre Oberfläche wirken, so ist es klar, daß ihre Aktivität um so größer sein wird, je feiner sie vermahlen werden.

Bereits vor dem Kriege begann aber, besonders in Deutschland, die Verdrängung der Floridaerde durch die aufgeschlossenen Bleicherden, welche ausnahmslos deutschen Lagerstätten entstammen. Im Gegensatz zu der amerikanischen Floridaerde besitzen die deutschen Roherden so gut wie gar keine Bleichkraft. Durch einen relativ einfachen Prozeß gelingt es aber, die deutschen Roherden in sehr intensive Entfärbungsmittel zu verwandeln. Die Aktivierung besteht darin, daß das Rohmaterial mit starken Säuren (Salzsäure) ausgekocht wird; nach der Säurebehandlung werden die aufgeschlossenen Erden mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Diese Erden sind der amerikanischen Naturbleicherde an Entfärbungskraft stark überlegen.[64])

Von den erwähnten Bleicherdesorten werden verschiedene Qualitäten mit verschiedenem Wirkungsgrad und verschiedener Reinheit geliefert.

Eckart und Wirzmüller[65]) haben, nach einem allerdings unzulänglichen Verfahren, die Entfärbungskraft der aufgeschlossenen Bleicherden mit derjenigen der amerikanischen und englischen Naturbleicherde verglichen. Unter Anwendung gleicher Mengen Entfärbungspulver und Oel erreichten sie mit den aufgeschlossenen Erden eine drei- bis siebenmal größere Entfärbung als mit den beiden Naturerden. Irrtümlicher-

[64]) Näheres darüber siehe Ubbelohdes Handbuch der Oele und Fette, herausgegeben von H. Heller, 2. Aufl., Bd. 1, S. 723.

[65]) „Die Bleicherden".

weise haben sie aus den mit gleichen Mengen Entfärbungsmitteln erhaltenen Resultaten „Entfärbungsfaktoren" abgeleitet, die aber, wie später gezeigt werden soll, auf diesem Wege nicht bestimmt werden können.

Bei der Behandlung der Roherden (es handelt sich hierbei vorwiegend um bayerische Tonlagerstätten) mit Mineralsäure gehen wechselnde Mengen Eisen, Calcium, Aluminium usw. in Lösung. Hierdurch findet eine gewisse Lockerung des Gefüges der Bleicherden statt. Ob das aber die einzige Ursache der Aktivitätssteigerung ist, bleibt fraglich. Auf Grund der modernen Anschauungen über die Kohleaktivierung könnte man auch annehmen, daß die Erhöhung der Entfärbungskraft der deutschen Bleicherden durch Auskochen mit Salzsäure auf einer Freilegung der aktiven Oberflächen beruht, welche im Naturzustande durch Eisen und andere Salze verstopft oder „verschmutzt" sind.

Die Noritgesellschaft in Amsterdam hat gezeigt, daß man Holzkohle und dergl. durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln unter Druck in Aktivkohle verwandeln kann. Dieses Verfahren zeigt eine gewisse Analogie zu den Aufschließungsverfahren, die man für die Aktivierung der bayerischen Roherden verwendet. Bei dem Verfahren der Noritgesellschaft werden die in den Poren der Holzkohle enthaltenen „Verschmutzungen", wie Teersubstanzen etc., durch das Lösungsmittel herausgelöst, wodurch die aktive Oberfläche der Kohle in Freiheit gesetzt wird. Auch die Aktivierung der Kohle mit Gasen oder mit chemischen Reagenzien, über die noch ausführlicher berichtet werden soll, kann letzten Endes als ein analoger Vorgang betrachtet werden, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Aktivierung der Bleicherden teilweise auf ähnliche Vorgänge zurückzuführen ist, indem die aktiven Oberflächen nach Herauslösen der Salze etc. in Freiheit gesetzt werden.

Die aufgeschlossenen Bleicherden sind an Entfärbungskraft den Naturerden weit überlegen, in einer anderen Hinsicht sind ihnen aber die Naturerden überlegen: Letztere sind neutrale bzw. schwach alkalisch reagierende Körper, die auf das Oel ohne irgendwelche Einwirkung sind, abgesehen selbstverständlich von der Entfärbung. In den aufgeschlossenen Erden bleibt aber auch nach sorgfältigstem Auswaschen mit Wasser eine geringe Menge Salzsäure adsorptiv gebunden zurück; die Auswaschung der letzten Spuren Säure verursacht nicht allein größere Schwierigkeiten, sondern es hat sich auch gezeigt, daß die absolut neutralen Erden eine geringere Bleichwirkung haben als die schwach sauren. Zwar sollen auch völlig neutrale Erden im Handel sein, aber die meisten werden jedenfalls auch heute noch schwach sauer reagieren.

Infolge des geringen Säuregehaltes, dessen Wirkung auf das Oel aber durch die feine Verteilung auf der Oberfläche der Bleicherde erheblich gesteigert wird, kann eine solche Erde nicht mehr als völlig indifferent betrachtet werden. Eine Folge davon ist, daß beim Bleichen der neutralisierten Oele mit solchen Bleicherden häufig deren Acidität wieder etwas zunimmt; auch zeigen die mit aktivierter Erde behandelten Oele mitunter

einen eigentümlichen Geruch, den man als „Erdgeruch" bezeichnet. Wenn sich dieser Geruch auch bei der nachträglichen Desodorisierung restlos beseitigen läßt, so muß doch angenommen werden, daß die aufgeschlossenen Erden neben der Adsorptionsentfärbung auch einen gewissen, wenn auch an sich unbedeutenden chemischen Angriff auf das behandelte Oel ausüben. Die Naturerden zeigen jedenfalls diese Nebenerscheinungen nicht und das wird letzten Endes der Grund sein, warum sie noch nicht vollständig durch die aktivierten Erden verdrängt worden sind. Namentlich im Auslande haben sich die aktivierten Erden nicht in dem gleichen Maße einführen können wie in Deutschland.

An ein für die Oelentfärbung zu verwendendes Adsorptionsmittel sind grundsätzlich folgende Forderungen zu stellen:

1. Es soll ausschließlich durch physikalische Adsorption wirken und im übrigen sich dem Oel gegenüber völlig indifferent verhalten.

2. Der Wirkungsbereich des Entfärbungsmittels soll möglichst groß sein, d. h. es soll nicht nur bei Zusatz einer bestimmten Menge des Bleichmittels die gewünschte Entfärbung erzielt werden, sondern es soll darüber hinaus bei steigendem Zusatz des Bleichmittels auch eine zunehmende Entfärbung stattfinden, oder mit anderen Worten: die Entfärbungskurve soll bis zu ihrem Ende, d. h. bis zur restlosen Entfernung des Oeles einen möglichst steilen Verlauf zeigen.

3. Das Entfärbungsmittel darf keine größeren Oelmengen aufsaugen und nur einen unbedeutenden Oelverlust verursachen.

4. Das Entfärbungsmittel soll durch einfache Verfahren wiederbelebt werden können.

Was die erste Forderung anbetrifft, so wurde bereits erwähnt, daß diese von den aufgeschlossenen Bleicherden nicht ganz erfüllt wird. Ganz erfüllt wird sie von den Naturerden und von den Aktivkohlen.

Was die Forderung 2 betrifft, so sind sämtliche Bleicherden, ob aufgeschlossen oder nicht, weit davon entfernt, dieser Forderung zu genügen. Sämtliche Bleicherden haben, bei sehr verschiedener Entfärbungskraft, nur einen beschränkten Entfärbungsbereich. Das will sagen, daß es mit keiner der bekannten Bleicherden gelingt, auch nur annähernd eine restlose Entfärbung von Pflanzenölen durchzuführen, dies nicht nur bei den stärker gefärbten flüssigen Oelen, sondern nicht einmal bei den sogenannten Weichfetten, wie Cocosöl oder Palmkernöl, deren Farbstoffkonzentration bekanntlich viel geringer ist als bei den flüssigen Oelen. Auch bei einem noch so großen Anwendungskoeffizienten gelingt es nicht, mit Bleicherde allein eine beliebig weitgehende Entfärbung zu erzielen, vielmehr verläuft die Entfärbung mit steigenden Mengen Bleicherde derart, daß der Entfärbungsgrad bei steigendem Zusatz an Erde zwar zunimmt; diese Zunahme ist aber nicht proportional der zugesetzten Bleicherdemenge, sondern viel kleiner als diese. Sie wird um so kleiner, je weitgehender die Entfärbung getrieben wird, um bei einem bestimmten Entfärbungsgrad, der für jedes Oel und für jede Bleicherde eine bestimmte charakteristische Größe ist, völlig zum Stillstand zu kommen. Ist dieser

Entfärbungsgrad erreicht, so kann man bei noch so großem weiteren Zusatz an Bleicherde eine Zunahme der Entfärbung nicht mehr feststellen. Trägt man die mit verschiedenen Mengen Bleichmittel erzielten Entfärbungen auf ein Diagramm auf, indem man auf den Ordinaten die Prozente Entfärbung und auf den Abszissen die steigenden Mengen Bleichmittel einträgt, so wird die Entfärbungskurve anfänglich steil nach oben steigen, um sich dann immer mehr zu neigen und schließlich bei einem bestimmten Entfärbungsgrad sich in eine gerade, zur Abszisse parallel verlaufende Linie umzuwandeln.

Dieser eigentümliche Verlauf der Adsorptionskurve könnte auf zweierlei Ursachen zurückzuführen sein:

1. Man könnte annehmen, daß die Oele verschiedene Farbstoffe enthalten, die nicht sämtlich von einem bestimmten Bleichmittel angegriffen und gebunden werden. Wenn jedes Bleichmittel nur eine gewisse Gruppe von Oel-Farbstoffen zu binden vermag, dann wäre es leicht verständlich, warum dieses Bleichmittel nach Entfernung eines bestimmten Teiles der Farbstoffe seine Wirkung verliert.

2. Der geschilderte Verlauf der Entfärbung läßt sich aber auch erklären, wenn man annimmt, daß für die Einwirkung des Bleichmittels eine bestimmte Farbstoffkonzentration vorhanden sein muß, unterhalb welcher das Adsorptionsmittel nicht mehr seine Aktivität entfalten kann.

Wahrscheinlich ist die unter 2. gemachte Annahme die zutreffendere. Wenn es auch bekannt ist, daß die Oele mehrere Farbstoffe enthalten und daß diese von den Bleichmitteln nicht gleichmäßig entfernt werden, so erscheint es doch auf der anderen Seite als unwahrscheinlich, daß bestimmte Farbstoffgruppen der Oele von irgendeinem Adsorptionsmittel im Gegensatz zum anderen überhaupt nicht angegriffen werden sollten.

Aus der Untersuchung einer sehr großen Anzahl von Bleicherden und Aktivkohlen geht hervor, daß der mit einem bestimmten Adsorptionsmittel erreichbare höchste Entfärbungsgrad von der Aktivität des betreffenden Adsorptionsmittels abhängig ist. Je höher an sich das Entfärbungsvermögen einer bestimmten Bleicherde ist, eine um so größere absolute Entfärbung läßt sich auch mit der betreffenden Erde erreichen. Der Knickpunkt der Entfärbungskurve, an der die Entfärbung praktisch aufhört, liegt um so höher, je aktiver das betreffende Bleichmittel ist.

Auf dem Gebiete der Bleicherde-Anwendung sind folgende neue Verfahren vorgeschlagen worden:

Bollmann[65a]) will die chemische Einwirkung von Bleicherden auf Oele dadurch vermeiden, daß er die Bleichung in einem kontinuierlichen Verfahren, bei welchem die Rohöle nach und nach mit der Bleicherde versetzt werden, vornimmt. Die Oele und die Bleicherde werden kontinuierlich in einem bestimmten Mengenverhältnis derart in einen Mischbehälter

[65a]) DRP. 480 345.

eingeführt, daß zunächst nur unbehandeltes Oel mit frischer Bleicherde zusammentrifft, worauf der Abzug des Gemisches aus dem Mischbehälter nach Maßgabe der Zuführung der Rohstoffe geregelt wird. Zur Ausführung des Verfahrens wird zunächst durch einen Vorversuch ermittelt, wieviel Bleicherde für die Bleichung erforderlich ist. Hat man festgestellt, daß ein Oel in 30 Minuten durch 3 % Bleicherde wunschmäßig gebleicht wird, so bringt man das Oel mit dieser Bleicherdemenge kontinuierlich zusammen. Dieses kann beispielsweise in einem mit Heizmantel und Rührvorrichtung versehenen, geschlossenen Gefäße geschehen, in welches das Oel über den ganzen Querschnitt verteilt oben eintritt, während die frische Bleicherde mittels eines Luftstromes in dem Verhältnis eingeblasen und mit dem ungebleichten Oel gemischt wird, daß es der für die Bleichung der zusammentreffenden Anteile erforderlichen Menge entspricht. Es soll nach dem Verfahren schnellere Bleichung und Ersparung am Oele erreicht werden, was unwahrscheinlich ist, denn 1. wird das Adsorptionsgleichgewicht nicht augenblicklich, sondern erst nach etwa 20—30 Minuten erreicht, und 2. verläuft die Bleichung kleiner Oelmengen nicht anders als die einer großen Oelmenge.

Nach H. E. Pierce[65b]) sollen sich schwach alkalische Oele mit weniger Bleicherde entfärben lassen. Dieser Befund ist mehr als zweifelhaft.

Die I. G. Farbenindustrie[65c]) empfiehlt für die Bleichung minderwertiger Oele die Anwendung von Adsorptionsmitteln in Kombination mit reduzierend und oxydierend wirkenden Reagenzien. Für die Speiseölbleichung kommt jedenfalls dieses Verfahren nicht in Frage.

### 2. Die Aktivkohlen.

Die Tatsache, daß man mit Bleicherden allein auch bei noch so großem Zusatz nicht jeden beliebigen Entfärbungsgrad erreichen kann, schuf das Bedürfnis nach intensiver wirkenden Entfärbungsmitteln; insbesondere in der Industrie der Cocos-Speisetafeln, die ihren Konkurrenzkampf am besten in der Weise zu bestehen glaubte, daß sie das Fett immer weitgehender entfärbte und schneeweiße Ware auf den Markt brachte. So helle Produkte, wie sie heute verlangt werden, könnten bei ausschließlicher Anwendung von Bleicherde nur aus hochqualitativem Rohmaterial hergestellt werden. Aber auch bei der Bewertung der flüssigen Oele spielt ihre Farbe, wenn auch zu Unrecht, eine sehr erhebliche Rolle, und es werden große Prozente an Bleichmitteln aufgewandt, nur um mitunter ganz geringe Farbaufbesserungen hervorzubringen.

Es hat sich herausgestellt, daß man in den Aktivkohlen ein Mittel hat, das nicht nur bestimmte Oele auf erheblich sparsamere Art zu entfärben gestattet als die Bleicherden, sondern sie viel vollständiger und hochgradiger entfärbt, als dies mit Bleicherden überhaupt möglich ist.

---

65b) AP. 1 696 338.
65c) EP. 286 794.

Mit dem Worte „Aktiv-Kohle" werden nach Mecklenburg[66]) alle jene Stoffe bezeichnet, die, im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehend, durch den Besitz eines besonders starken Ad- und Absorptionsvermögens ausgezeichnet sind. Die älteste Kohle dieser Art ist die bereits erwähnte Knochenkohle. Ihre große Bedeutung für die Oelindustrie haben aber die Aktivkohlen erst dann gewonnen, als es gelang, durch besondere Verfahren kohlenstoffhaltige Rohstoffe, wie Holz, Holzkohle, Steinkohle, Torf usw., in Adsorptionsmittel überzuführen, die an Wirksamkeit die Knochenkohle um das Hundertfache und mehr übertreffen.

Erschlossen wurde dieses Gebiet durch die Aktivierungsverfahren von Ostreyko.[67]) Die von ihm erfundenen Verfahren sind eigentlich noch heute als maßgebend anzusehen. Ostreyko fand, daß man Holz oder Holzkohle durch Erhitzen in Gegenwart von Wasserdampf oder von Kohlensäure in ein hochwirksames Adsorptionsmittel verwandeln kann. Er fand ferner, daß eine hochwirksame Aktivkohle bei Einwirkung von Chlorzink, Alkalicarbonat usw. auf Holz, Holzkohle usw. entsteht.

Ostreyko hat damit die beiden Wege vorgezeichnet, auf denen heute in großem Maßstabe die Aktivkohlen gewonnen werden.

Die Verfahren zur Gewinnung von Aktivkohlen lassen sich in zwei verschiedene Gruppen einteilen:

1. Die Aktivierung erfolgt durch Einwirkung von Gasen, insbesondere von Wasserdampf, auf das hoch erhitzte kohlenstoffhaltige Rohmaterial.

2. Zerkleinertes kohlenstoffhaltiges Material, wie Sägespäne, Torf, Steinkohle usw., werden mit konzentrierten Lösungen von Chlorzink, Phosphorsäure und dergl. imprägniert, getrocknet und bei höheren Temperaturen verkohlt.

Beide Verfahren spielen in der Technologie der Aktivkohlenfabrikation eine gleich große Rolle. Die Darstellung der Entfärbungskohlen durch Aktivierung mit Dampf nach Ostreyko, die in größtem Maßstabe von der Norit-Gesellschaft ausgeübt wird, besteht grundsätzlich in folgendem: Als Ausgangsmaterial wird Fichten- oder Buchenholzkohle verwendet, mitunter im Gemisch mit anderen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen. Die Kohle wird in etwa 4—5 m hohen Retorten von ovalem Querschnitt bei Temperaturen von etwa 800—1000° erhitzt, unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf. Bei diesem Vorgang verbrennt ein Teil der Holzkohle nach der bekannten Wassergasformel, während gleichzeitig eine Aktivierung des im Ofen verbleibenden, nicht verbrannten Teiles der Kohle stattfindet. Es hat sich gezeigt, daß die Aktivierung um so größer ist, ein je größerer Teil des Rohmaterials durch den Sauerstoff des Wasserdampfes verbrannt worden ist.

Um nach diesem Dampf-Aktivierungsverfahren eine gut wirksame Entfärbungskohle zu gewinnen, müssen mindestens etwa 60 % der Holzkohle vergast werden, für besonders hochqualitative Sorten sogar noch mehr.

[66]) Liesegang, Kolloidchemische Technologie, Dresden.
[67]) DRP. 136 792 (1901).

Die Verbrennungsgase der Holzkohleaktivierung werden natürlich zum Beheizen der Retorten mitverwendet. Nach diesem Verfahren wird das bekannte Norit, Eponit, Esbit und andere bekannte Entfärbungskohlen hergestellt.

Die Aktivierung der Holzkohle vollzieht sich bei dem geschilderten Verfahren relativ langsam, und zwar infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Kohle und der schwer zu umgehenden Ungleichmäßigkeiten in der Erhitzung. Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man die Aktivierung nach dem Verfahren der Allgemeinen Norit-Gesell-

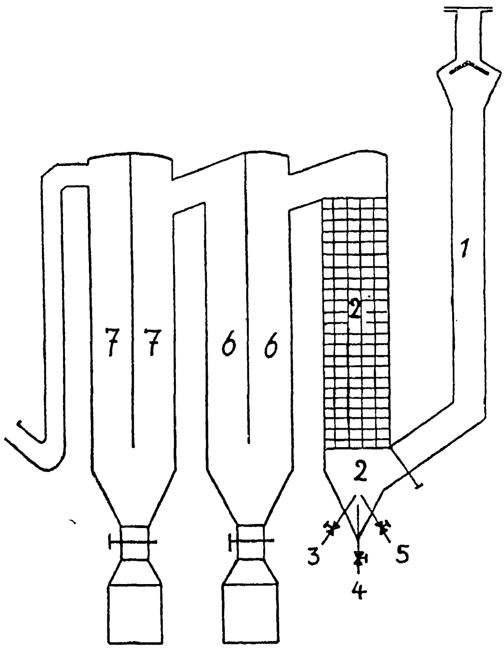



Fig. 12.
Aktivierungsofen der Norit-Gesellschaft.

schaft[68]) in folgender Weise vornimmt (siehe Fig. 12): Aus einem Zufuhrschacht 1 (siehe Fig. 12), der mit dem zerkleinerten Rohmaterial beschickt ist, rutscht das Rohmaterial in den eigentlichen Ofenraum 2. Gleichzeitig werden durch die Röhren 3, 4 und 5 Heizgase und Wasserdampf in den Ofen eingeblasen, deren Menge so gewählt ist, daß das zu aktivierende Material in die Höhe gerissen, durcheinandergewirbelt und in der Schwebe aktiviert wird. Durch ein im Ofenraum angebrachtes Gitterwerk wird die Durchwirbelung des Materials und eine gleichmäßige

[68]) DRP. 412 508.

Wärmeverteilung begünstigt, sodaß die Aktivierung in erheblich kürzerer Zeit erfolgt als bei dem oben geschilderten Verfahren. Die aktivierte Kohle, welche poröser und leichter ist als das Rohmaterial, wird bei richtiger Durchführung des Verfahrens von den aus dem Ofen entweichenden Gasen mitgerissen. Die mit der aktivierten Kohle beladenen Gase passieren eine Reihe von Absetzkammern 6, 7, in denen sich die Kohle absetzt. Die feinsten Anteile der Kohle, die sich in den Absetzkammern nicht niederschlagen, werden in einer Waschvorrichtung niedergeschlagen. Nach diesem Verfahren werden die aktivsten Wasserdampfkohlen, die sogenannten Supranorite hergestellt.

Unter den chemischen, zu 2. gehörenden Aktivierungsverfahren spielen die größte Rolle die Aktivierung mittels Chlorzink und mittels Phosphorsäure.

Aktivierung durch Chlorzink.[69]) Es besteht in folgendem: Sägemehl wird mit 2—3 Teilen Chlorzinklauge von etwa 60° Bé imprägniert und das Gemisch getrocknet. An Stelle von Kohle kann man auch zerkleinerten Torf, Steinkohle, Braunkohle usw. anwenden. Das mit Chlorzink getränkte Rohmaterial wird in Dreh- oder Muffelöfen bis zur restlosen Verkohlung der organischen Substanz auf über 600° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das außer Aktivkohle Zinkoxyd, Zinkchlorid usw. enthält, wird mit Salzsäure vom größten Teil des Zinks befreit. Hierauf wird es gründlich mit Wasser ausgewaschen, wobei die Hauptmenge des Imprägnierungsmittels in Lösung geht.

Die bekannteste Vertreterin dieser Art von Aktivkohlen ist das Carboraffin, das nach obigem Verfahren sowohl von dem Außiger Verein für chemische und metallurgische Produktion wie von der I. G. Farbenindustrie in Leverkusen hergestellt wird. Die nach den Verfahren 1 und 2 gewonnenen Aktivkohlen werden nach ihrer Herstellung fein vermahlen; sie sind bis zum heutigen Tage die wichtigsten Erzeugnisse der Aktivkohlenindustrie.

Ebenso wie bei den Dampfkohlen der Grad der Aktivierung von der Dauer der Einwirkung des Wasserdampfes abhängig und das Produkt um so aktiver ist, je mehr Rohsubstanz abgebrannt wurde, sind die nach dem Verfahren 2 mit Chlorzink gewonnenen Kohlen um so aktiver, je mehr Chlorzink ihnen vor der Verkohlung einverleibt worden ist. Substanzen, die größere Mengen Chlorzink nicht aufzunehmen vermögen, wie z. B. besonders harte Hölzer, Kernschalen usw., würden deshalb keine hoch wirksamen Entfärbungskohlen ergeben können. Die aus harten Materialien hergestellten Aktivkohlen spielen aber eine große Rolle als Gasschutzkohlen usw.

Die Aktivierung mit Phosphorsäure erfolgt grundsätzlich genau nach demselben Verfahren. So wird z. B. nach dem DRP. 371 691 ein Teil Holzmehl mit 0,5 Teilen 60 %iger Phosphorsäure auf etwa 400°

[69]) s. DRP. 290 656, Verein für Chem. u. Metallurgische Produktion.

erhitzt, der Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Eine bekannte Vertreterin dieser Gruppe ist das „Noir Diamant" und ferner die von der Urbain Corp. vertriebenen Entfärbungskohlen.

Die großen Unternehmungen, welche heute die Hauptmengen der in der Oel- und anderen Industrien verbrauchten Entfärbungskohlen herstellen, die Urbain-Gesellschaft, die Norit-Gesellschaft, der Verein für chemische und metallurgische Industrie in Frankfurt, die Metallgesellschaft, die I. G. Farbenindustrie und der Verein für chemische und metallurgische Produktion in Außig sind sämtlich in der Carbo-Norit-Union vereinigt. Praktisch gibt es also heutzutage nur eine einzige Gesellschaft, welche Entfärbungskohlen liefert.

Die Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der nach den beiden Verfahren (Aktivierung durch Dampf oder auf chemischem Wege) hergestellten Entfärbungskohlen weichen in mancher Hinsicht voneinander ab. Wird Entfärbungskohle durch Aktivierung mit Wasserdampf hergestellt, so läßt sich im fertigen Aktivierungsprodukt noch deutlich die Holzstruktur des Rohmaterials erkennen. Durch Schmelzen mit Chlorzink, Phosphorsäure usw. hergestellte Aktivkohlen sind dagegen völlig strukturlos. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Aktivkohlegruppen zeigt sich in ihrer chemischen Zusammensetzung. Die durch Dampf aktivierten Kohlen bedürfen keiner Nachbehandlung; sie enthalten deshalb noch die gesamte im Rohmaterial enthaltene Asche neben den bei der Vergasung gebildeten Carbonaten. Sie reagieren deshalb mehr oder weniger alkalisch. Im Gegensatz dazu reagieren die Chlorzinkkohlen meistens schwach sauer, weil es sehr schwierig ist, die nach dem Waschprozeß in der Kohle zurückbleibende Salzsäure restlos zu entfernen. Auch sonst zeigen sich gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden Kohlen, und zwar ist der Kohlenstoffgehalt der dampfaktivierten Kohlen höher als der durch Imprägnierung mit Chlorzink usw. hergestellten Produkte. Die Entfernung der letzten Spuren Salzsäure gestaltet sich sogar beim Carboraffin noch schwieriger als bei den aufgeschlossenen Bleicherden, und zwar weil die Säure an die Aktivkohle sehr fest durch Adsorption gebunden ist. Aus dem gleichen Grunde ist aber auch das Zurückbleiben von Säurespuren in der Aktivkohle weit weniger bedenklich als die Gegenwart von Säure in Bleicherden. Auch kommen für die Oelentfärbung nur Bruchteile von Prozenten an Entfärbungskohle in Frage, während man an Bleicherde mehrere Prozente anwendet. Die bekannten Handelskohlen sind jedoch von Stoffen, welche in das Oel übergehen und dieses ungünstig beeinflussen könnten, frei.

In ihrer Zusammensetzung zeigen die Entfärbungskohlen, wie erwähnt, größere Abweichungen. Die Zusammensetzung der bekannten Handelskohlen ist in Tabelle 8 wiedergegeben (nach Honig[70]).

[70]) Chem.-Ztg. 1928, 34.

Tabelle 8.

| Kohle | Wasser [70a] | Asche | C | H | S org. | S anorg. | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eponit. . . . . | 1,6 | 0,8 | 96,1 | 1,2 | 0,04 | 0,01 | 0,29 |
| Norit FNX . . . | 1,25 | 1,9 | 96,9 | 0,9 | 0,07 | 0,08 | 0,20 |
| Supranorit 4 X . . | — | 1,45 | 98,2 | 0,8 | — | 0,08 | 0,20 |
| Carboraffin . . . | 15,4 | 2,0 | 87,52 | 2,2 | 0,12 | 0,04 | 0,39 |

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß namentlich der Kohlenstoffgehalt der Entfärbungskohlen in ziemlich weiten Grenzen schwankt und daß man die Kohlen nicht etwa nach ihrem Gehalt an Kohlenstoff bewerten kann; so ist das Carboraffin ein viel aktiveres Entfärbungsmittel als das kohlenstoffreichere Eponit.

Mecklenburg[71]) bezeichnet die aktiven Kohlen als kohlenstoffhaltige Gebilde, die im Verhältnis zu ihrer Masse eine ungewöhnlich große Oberfläche haben. Reiner Kohlenstoff besitzt, selbst bei sehr starker Oberflächenentwickelung, die charakteristischen Eigenschaften der Aktivkohlen nicht. Auch spricht alles dafür, daß es nicht einen einheitlichen Stoff „aktive Kohlen" gibt, daß vielmehr die Oberflächen der aktiven Kohlen je nach dem Ausgangsmaterial und dem Herstellungsprozeß in chemischer Hinsicht verschiedene Eigenschaften haben. Die Aktivkohlen unterscheiden sich deshalb voneinander nicht nur durch ihre Oberflächenentwicklung, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auch durch den chemischen Charakter der Oberflächenschicht.

Die Oberflächenvergrößerung bei der Aktivierung kann man sich nach Mecklenburg in folgender Weise vorstellen: Man denke sich z. B. einen großen Würfel in kleine Platten zerschnitten und aus diesen wabenartig ein Gebilde zusammengesetzt. Man erhält dann aus dem einen Würfel wieder ein einziges Stück, das aber nicht mehr massiv ist, sondern ähnlich der Bienenwabe aus vielen einzelnen, miteinander in Verbindung stehenden Hohlräumen besteht. Tatsächlich sind sämtliche Adsorptionsmittel von unendlich vielen Poren und Capillarräumen durchsetzte Gebilde.

Die Eigenschaften einer Aktivkohle sind nach Mecklenburg abhängig:

1. von der Größe der Oberfläche pro Gewichtseinheit;
2. von der Größe des Capillarraumes pro Gewichtseinheit;
3. von dem Querschnitt der Capillaren;
4. von der Teilchengröße;
5. von dem chemischen Charakter der Oberfläche;
6. von der Natur des zu adsorbierenden Stoffes und
7. von der Anwesenheit fremder Körper.

[70a]) Der Wassergehalt kann natürlich in weiten Grenzen schwanken.
[71]) Z. angew. Chem. **37**, 877.

Die Wirkung der Adsorptionsmittel ist also von sieben voneinander unabhängigen Variablen abhängig und so wird man verstehen, daß sich die verschiedenen aktiven Kohlen ganz individuell verhalten. So kann z. B. eine gute Oelentfärbungskohle bei der Entfärbung von wässrigen Lösungen weniger gut wirken usw. Auch bei den Aktivkohlen besteht, ähnlich wie bei den Bleicherden, eine Beziehung zwischen ihrer Reaktion und der Entfärbungskraft. Die mit Dampf aktivierten Kohlen zeigen nach restlosem Herauslösen der alkalischen Aschenbestandteile eine gesteigerte Entfärbungskraft und bei schwach saurer Reaktion wirken sie noch besser. Das an sich geringe Säurespuren enthaltende Carboraffin büßt einen gewissen Teil der Aktivität ein, wenn es zwecks Entfernung der Säure mit Alkali behandelt wird.

Die Noritgesellschaft[72]) hat sich ein Verfahren zur Erhöhung der Aktivität von Entfärbungskohlen durch Einverleiben gewisser Säuremengen schützen lassen. Die Kohle wird mit solchen Mengen Mineralsäure (wie gasförmiger Chlorwasserstoff, schweflige Säure usw.) behandelt, daß nach Trocknen die Säure in der Kohle adsorbiert ist und nicht wieder abgegeben wird. Ein analoges Verfahren für die Aktivierung von Bleicherden ist in einem Patent der Akt.-Ges. für Chemiewerte[73]) beschrieben.

### Prüfung von Entfärbungskohlen (und Bleicherden).

Es sollen drei verschiedene Entfärbungskohlen, a, b und c, auf ihre Aktivität untersucht werden. Zu diesem Zweck wird ein bestimmtes Oel, z. B. entsäuertes Cocosöl, mit 1, 2, 3, 4 usw. Teilen der drei verschiedenen Kohlen unter gleichen Bedingungen entfärbt. Trägt man die erhaltenen Entfärbungen in Prozenten der in der Ausgangslösung vorhandenen Farbstärke, gemessen als Funktion der angewandten Kohlemenge, in ein Koordinatensystem ein, so erhält man (nach Mecklenburg) beispielsweise die in Fig. 13 wiedergegebenen Entfärbungskurven der Kohlen a, b und c.

Das Diagramm zeigt folgendes: Kohle a entfärbt am besten, Kohle c ist am wenigsten aktiv.

Beispielsweise wird mit 4 Teilen der Kohle a eine Entfärbung von 90 %, mit 4 Teilen der Kohle b eine Entfärbung von etwa 80 % und mit der gleichen Menge der Kohle c nur eine Entfärbung von ca. 65 % erzielt. Zieht man auf Grund dieser mit gleichen Mengen Aktivkohle erhaltenen Entfärbungen Schlüsse über die Aktivität der drei Kohlen, so gelangt man zu folgendem Resultat: Die Kohlen a, b und c verhalten sich zueinander wie 90 : 80 : 65, d. h. a ist um etwa 15 % besser als b und um etwa 35 bis 40 % besser als c.

Wenden wir jetzt dasselbe Prüfverfahren auf die mit 2 Teilen Kohle erreichten Entfärbungen an: 2 Teile der Kohle a haben das Oel zu ca. 77 %, 2 Teile b zu ca. 50 % und 2 Teile c zu ca. 40 % entfärbt.

[72]) EP. 225 891.
[73]) EP. 239 169.

Nach diesen Resultaten ist die Kohle a um etwa 50 % der Kohle b und um etwa 100 % der Kohle c überlegen.

Betrachten wir nunmehr die mit 8 Teilen Kohle erzielten Ergebnisse: 8 Teile a haben ca. 98 % Farbstoff entfernt, 8 Teile b ca. 90 %, 8 Teile c ca. 80 %. Bei diesem Entfärbungspunkt hat sich die Ueberlegenheit von a über b und c plötzlich stark verringert; jetzt ist a nur um etwa 11 % wirksamer als b und um etwa 25 % aktiver als c.

Ziehen wir schließlich noch den mit 14 Teilen Kohle erreichten Entfärbungspunkt zum Vergleich heran: Kohle a entfärbt wiederum zu etwa 98 %, Kohle b zu ca. 95 % und Kohle c, deren Kurve bereits bei 8 Teilen den Knick zeigt, entfärbt wiederum nur zu 80 %, sodaß ein über 8 Teile hinausgehender Zusatz an Kohle c die Entfärbung nicht mehr zu steigern

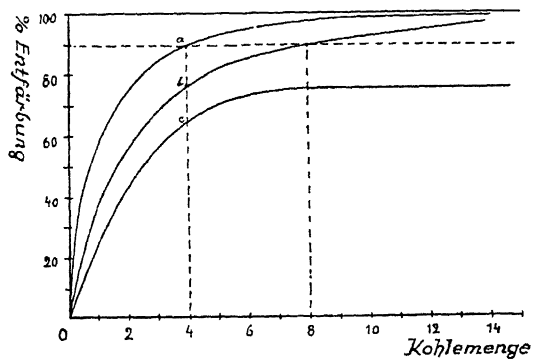



Fig. 13.
Entfärbungskurven.

vermochte; aus der Entfärbungskurve folgt, daß ein noch so großer Zusatz an dieser Kohle maximal die mit 8 Teilen erreichte Entfärbung von 80 % ergeben kann.

Genau das gleiche Bild und ganz ähnlich verlaufende Entfärbungskurven erhält man bei der Prüfung von Bleicherden. Nur wird in diesem Falle die maximal zu erreichende Entfärbung geringer und die für die Erzielung eines bestimmten Entfärbungsgrades anzuwendende Bleichmittelmenge eine größere sein. Die Knickpunkte von drei in gleicher Weise geprüften Bleicherden a', b', c' werden also nicht, wie im Diagramm der drei Entfärbungskohlen bei 80, 95 und 98 % Entfärbung liegen, sondern beispielsweise bei 40, 50 und 55 %; auch werden in diesem Falle „Teile Bleicherde" ein Vielfaches, sagen wir ein drei- bis fünffaches von „Teile Aktivkohle" bedeuten.

Will man nun aus den mit gleichen Teilen Aktivkohle (oder Bleicherde) erzielten Entfärbungen eine Bewertung von a, b und c vornehmen, so ergibt sich folgendes: Bei Anwendung von 2 Teilen Kohle war a doppelt so gut wie c und anderthalb mal wirksamer als b.

Bei Anwendung von 4 Teilen Kohle war a nur etwas besser als c und um ein Drittel wirksamer als c.

Bei Anwendung von 14 Teilen Kohle waren a und b etwa gleichwertig und beide Kohlen unendlich mal der Kohle c überlegen, denn 140 und 1400 Teile c wären nicht imstande, mehr Farbstoff aus dem Oel zu entfernen als 14 und 8 Teile (Knickpunkt). Man nennt die Methode zur Prüfung von Adsorptionsmitteln, bei welcher aus den mit gleichen Mengen Bleichmittel erhaltenen Entfärbungen der Wirkungsfaktor berechnet wird, das „Gleichmengenverfahren".

Das Verfahren eignet sich in Wirklichkeit nur zum rein qualitativen Vergleich von verschiedenen Entfärbungskohlen und Bleicherden, für die Wertbestimmung der Bleichmittel ist es ungeeignet. Aber die Methode wird noch vielfach verwendet.

In Wirklichkeit ist es eine ganz andere Frage, welche den Oelraffineur interessiert: Er will nicht wissen, welche Entfärbung mit einer bestimmten Menge eines neu zu prüfenden Bleichmittels erzielt werden kann, sondern ihn interessiert die Frage, wieviel er von den beiden, dem bereits verwendeten und dem neuen Bleichmittel gebrauchen muß, um einen bestimmten Entfärbungsgrad zu erhalten.

Betrachten wir nun die drei Entfärbungskurven vom Standpunkt gleicher Entfärbung und nicht vom Standpunkt gleicher Teile Entfärbungskohle: Um das Oel auf 60 % zu entfärben, müssen angewandt werden: 1 Teil Kohle a, ca. 2 Teile Kohle b und ca. 4 Teile Kohle c. Kohle a ist also bei diesem Entfärbungspunkt zweimal besser als b und viermal wirksamer als c.

Eine 80 %ige Entfärbung wird erreicht durch 2 Teile a, ca. 4 Teile b und ca. 8 Teile c. Wiederum ist a zweimal besser als b und viermal wirksamer als c.

Eine 90 %ige Entfärbung wird erzielt durch 4 Teile a, 8 Teile b und unendlich Teile c.

Die Methode zur Prüfung von Bleichmitteln, bei der untersucht wird, welche Mengen Entfärbungsmittel zur Erzielung einer bestimmten Entfärbung angewandt werden müssen, wird das „Gleichleistungsverfahren" genannt. Es ist die einzig richtige Methode, und nur die bei dem Gleichleistungsverfahren erhaltenen Werte können der Bewertung der Entfärbungsmittel zugrunde gelegt werden.

Wie man sieht, sind die Oelfaktoren, die man bei dieser Prüfmethode erhält, viel konstanter als bei der Prüfung nach dem Gleichmengenverfahren. So war bis zur 80 %igen Entfärbung Kohle a etwa viermal wirksamer als c und etwa zweimal besser als b. Bezeichnet man den Faktor der Kohle a mit 1, so hat b den Faktor 2 und c den Faktor 4 (oberhalb des Knickpunktes, d. h. der maximalen Entfärbungsleistung der weniger aktiven Kohle hat es keinen Sinn mehr, von einem „Faktor" zu sprechen).

Man ersieht aus den drei Entfärbungskurven, daß die Oelfaktoren der entsprechenden Kohlen immerhin nicht innerhalb des ganzen Entfärbungs-

gebiets völlig gleich sind, und zwar sind sie bei den hohen Entfärbungen etwas größer als im Gebiet der niederen Entfärbungen. Deshalb soll der Oelentfärbungsfaktor nicht auf Grund eines einzigen Entfärbungspunktes, sondern aus drei bis vier Punkten errechnet werden, auch soll bei jedem neuen Entfärbungsmittel die Kurve bis zum Ende dargestellt werden, d. h. es soll die mit diesem Mittel erreichbare Höchstentfärbung bestimmt werden. Man erhält die vollständigen Entfärbungskurven, wenn man z. B. je 100 Gramm Oel mit 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 und 2,0 Gramm Kohle etwa 30 Minuten bei einer bestimmten Temperatur und Rührgeschwindigkeit behandelt und hierauf von der Kohle völlig blank abfiltriert. Bleicherden werden in genau gleicher Weise geprüft, nur verwendet man dann, entsprechend ihrer geringeren Bleichwirkung, für die einzelnen Versuche größere Mengen, also etwa 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 % usw. Trägt man die erhaltenen Entfärbungswerte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die vollständigen Entfärbungskurven, denen man die jedem Entfärbungspunkt entsprechenden Oel-Entfärbungsfaktoren mit Leichtigkeit entnehmen kann.

Zwecks W e r t b e s t i m m u n g eines Entfärbungsmittels (Kohle oder Bleicherde) muß der Oelfaktor mit dem Preis des Bleichmittels multipliziert und die Kosten des Oelverlustes hinzugefügt werden. Beim Verrühren mit Oel saugen Entfärbungskohlen durchschnittlich etwa ihr eigenes Gewicht an Oel auf, Bleicherden ungefähr ihr halbes Gewicht. Das Oelaufsaugevermögen der Kohlen steht in keiner ausgesprochenen Beziehung zu ihrer Aktivität; das Oel wird vom Adsorptionsmittel nur zum Teil adsorbiert und der Oelverlust entsteht vorwiegend dadurch, daß sich die Kohlen mit dem Oel vollsaugen wie ein Schwamm. Aus diesem Grunde sind die Unterschiede im Oelaufsaugevermögen lange nicht so groß wie die Qualitätsunterschiede der Kohlen; eine Kohle von geringem Schüttgewicht, wie z. B. aus aschereichen Braunkohlen hergestellte hochaktive Entfärbungskohlen, wird deshalb weniger Oel aufsaugen als eine Kohle geringerer Entfärbungskraft, die aber aus einem leichteren Material, z. B. aus Holzkohle, hergestellt worden ist. Man geht aber nicht fehl, wenn man den Oelverlust dem Kohlegewicht gleichsetzt.

Kostet also beispielsweise die Kohle c mit dem Faktor 4 M. 0,40 per kg, so ist die Kohle a vom Faktor 1, falls man die Wertminderung von 1 kg aus der Kohle durch Extraktion zurückgewonnenen Oeles mit M. 0,25 einsetzt, wert:

1. M. 0,40 × 4 = M. 1,60
2. M. 0,25 × 3 = M. 0,75

zusammen M. 2,35

(1 kg Kohle a leistet dasselbe wie 4 kg Kohle c; 4 kg Kohle c bedingen einen Oelverlust von 4 kg, 1 kg Kohle a einen solchen von 1 kg. Differenz 3 kg Oel = M. 0,75 Wertminderung.)

Die Kohle a mit dem Faktor 1 hat also, verglichen mit der Kohle vom Faktor 4, nicht etwa den vierfachen, sondern nahezu den sachsfachen Wert.

In der Praxis arbeitet man niemals mit Kohle allein, sondern mit einem Gemisch von Bleicherde und Kohle, und zwar beträgt die Kohlenmenge nur einen geringen Bruchteil vom Gewicht der angewandten Bleicherde. Diese Arbeitsweise ist auf die folgenden Beobachtungen zurückzuführen:

Vergleicht man die Entfärbungskurven von reinen Bleicherden mit den reinen Kohlekurven, so wird man, namentlich in den niedrigen und mittleren Entfärbungsgebieten (die vielfach für die Praxis hinreichen) zu Oelfaktoren für die Kohlen, auch für die hochwertigsten, gelangen, die kaum unter 0,25 bis 0,35 betragen, d. h. die Entfärbungskraft der Kohlen wird 4 bis 2,5 mal größer sein als die der Bleicherden. Da aber hochaktive Kohlen viel teurer sind als Bleicherden, überdies die Betriebsführung bei Anwendung von Aktivkohlen erschwert und der Oelverlust größer wird, so wäre bei einem solchen Oelkohlefaktor die Benutzung der Kohlen nicht lohnend. Die Frage, ob mit Bleicherde oder mit Aktivkohle entfärbt werden soll, wird in den meisten Fällen zugunsten der Bleicherde entschieden werden müssen, namentlich wenn es sich um Entfärbung nach dem heute überall geübten Einrührverfahren (siehe weiter unten) handelt.

Es hat sich aber herausgestellt, daß die Wirkung der Aktivkohlen um ein Vielfaches gesteigert wird, wenn man sie im Gemisch mit Bleicherde für die Oelentfärbung anwendet. Ein Vergleich der reinen Bleicherdearbeit mit der Leistung von reiner Aktivkohle genügt deshalb nicht, um den Wert der Kohle oder ihren Oelfaktor gegen Bleicherde zu bestimmen.

Vergleicht man die durch eine bestimmte Bleicherdemenge erzeugte Entfärbung mit der Entfärbungsleistung der halben Menge oder eines noch kleineren Bruchteiles der gleichen Erde, der ganz geringe Mengen Aktivkohle zugesetzt worden sind, so wird man einen wesentlich kleineren Oelfaktor für die Aktivkohle finden, als bei reiner Kohlearbeit. Bereits im niedrigen Entfärbungsgebiet wird man, besonders bei Weichfetten, zu einem Kohlefaktor (Bleicherdefaktor = 1 gesetzt) von 0,1, 0,05 und noch weniger gelangen, d. h. die Kohle wird, im Gemisch mit Bleicherde geprüft, das Zehn- bis Zwanzigfache und noch mehr leisten als der Teil der Bleicherde, an deren Stelle sie angewandt worden ist. Im höheren Entfärbungsgebiet nimmt die Ueberlegenheit der Kohle über die Erde noch weiter zu, bis sie bei einem bestimmten Punkt, der Höchstentfärbung durch Bleicherde allein entsprechend, unendlich groß wird.

Praktisch handelt es sich also ausschließlich um die Ermittlung des Oelfaktors eines Gemisches von Aktivkohle + Bleicherde, bezogen auf den Faktor von unvermischter Bleicherde.

Durch die Feststellung, daß Aktivkohle erst im Gemisch mit Bleicherde ihre Höchstleistung entfaltet, wird die Frage der Prüfung der Kohlen und insbesondere die Frage nach dem am wirtschaftlichsten arbeitenden Bleicherde-Aktivkohlegemisch kompliziert. Denn man steht jetzt nicht nur vor der Frage, welche Bleicherde und welche Aktivkohle verwendet werden sollen, sondern es muß noch durch Vorversuche ermittelt

werden, mit welchem Gemisch man das betreffende Oel am billigsten entfärben kann, d. h. wie groß in dem Gemisch der Anteil an Bleicherde und an Aktivkohle sein muß, um den niedrigsten Oelkohlefaktor zu bekommen.

Das wirtschaftlichste Entfärbungsverfahren kann nur auf folgendem Wege gefunden werden:

Nachdem man sich auf Grund der Entfärbungskurven der reinen Bleicherden und der reinen Aktivkohlen für eine bestimmte Kohle und Erde entschieden hat, wird jetzt

1. die Entfärbungskurve von Gemischen von stets gleichen Mengen Bleicherde und wechselnden Mengen Kohle und
2. die Entfärbungskurve von Gemischen mit stets gleicher Kohlenmenge und wechselnden Mengen Bleicherde laboratoriumsmäßig ermittelt.

Die Kurve 1 erhält man, wenn man z. B. Entfärbungen durchführt mit

| | | | |
|---|---|---|---|
| a % | Bleicherde | + b % | Kohle |
| " | " | + 2 b % | " |
| " | " | + 3 b % | " |

die Kurve 2 durch Entfärbung mit

| | | | |
|---|---|---|---|
| b % | Kohle | + a % | Bleicherde |
| " | " | + 2 a % | " |
| " | " | + 3 a % | " |

usw. (b ist kleiner, = etwa $^1/_{10}$ a).

Auf den beiden Kurven sucht man sich die Punkte gleicher Entfärbung heraus und errechnet aus der jeweils angewandten Menge Erde plus Kohle (+ Oelverlust!) die Kosten der Entfärbung. Ist das Laboratorium für die gleichzeitige Durchführung mehrerer Entfärbungsversuche eingerichtet, so können diese Prüfungen innerhalb von ein bis zwei Tagen glatt durchgeführt werden.

Eine betriebsmäßige Nachprüfung der im Laboratorium ermittelten Faktoren ist überflüssig, denn der Betrieb ergibt genau die gleichen Faktoren wie das Laboratorium. Die Prüfung von neuen Bleichmitteln wird häufig abgelehnt oder verschoben, weil die Betriebsleiter der Ansicht sind, daß nur der Betrieb eine richtige Beurteilung der Bleichmittel zulasse, dies infolge der Arbeit im Vakuum, der großen umgesetzten Mengen usw. Diese Ansicht ist irrig. Das Vakuum mag das Oel vor der Einwirkung der Luft schützen, die Entfärbungskraft der Kohle im Vergleich zur Bleicherde kommt aber beim Verrühren mit Oel im offenen Gefäß genau so zur Geltung wie unter Luftabschluß. Für die Bewertung der Bleichmittel sollen die leicht reproduzierbaren Laboratoriumsversuche maßgebend sein, denn im Betrieb kann nur bei Einhaltung besonderer, meist schwer durchführbarer Vorsichtsmaßregeln unter einigermaßen gleichen Bedingungen gearbeitet werden.

Die Frage, weshalb Aktivkohlen, für sich allein angewandt, beim Vergleich mit Bleicherde kein so günstiges Resultat zeigen wie bei An-

wendung eines Gemisches von Bleicherde und Kohle, läßt sich bei dem heutigen Stande unseres Wissens über das Verhalten und die Natur der Oelfarbstoffe nicht beantworten. Man kann aber annehmen, daß die Oelfarbstoffe sich den Bleichmitteln gegenüber verschieden verhalten, daß ein Teil dieser Farbstoffe von den Adsorptionsmitteln leicht, ein anderer Teil schwierig aufgenommen wird. Die leicht zu entfernenden Farbstoffe werden auch von den weniger aktiven Bleicherden leicht adsorbiert. Eine Entfernung dieses Teiles der Oelfarbstoffe durch die teureren Aktivkohlen wäre deshalb unwirtschaftlich. Bei dem schwieriger zu entfernenden Teil der Farbstoffe kommt erst das größere Entfärbungsvermögen der Aktivkohlen voll zur Geltung. Man kann sich also denken, daß beim Vorliegen eines Gemisches von Bleicherde und Kohle die beiden Bleichmittel verschiedene Farbstoffgruppen verschieden stark angreifen, wodurch die Wirkung der Aktivkohle so weitgehend gesteigert erscheint. Auch sonst liegen gewisse Anzeichen für die selektive Entfärbung der Oelfarbstoffe durch Adsorptionsmittel vor, und zwar scheinen die Bleicherden die gelben Oelfarbstoffe leichter anzugreifen als die roten, während die hochwertigen Aktivkohlen beide Farbstoffgruppen energischer angreifen. Vergleicht man im Lovibond-Colorimeter beispielsweise zwei auf gleiche Helligkeit mit Bleicherde allein und mit Bleicherde plus Kohle entfärbte Cottonöle, so wird man finden, daß die Verteilung von Gelb und Rot in beiden Fällen eine verschiedene ist, und zwar wird das mit Kohle plus Erde entfärbte Oel mehr Gelb und weniger Rot enthalten als das mit Bleicherde entfärbte Oel.

Außerordentlich schwierig gestaltet sich die exakte Bestimmung des Entfärbungsgrades, besonders ihre zahlenmäßige Festlegung. Die bekanntesten colorimetrischen Methoden beruhen auf dem Vergleich der Schichthöhen von entfärbtem und nicht entfärbtem Oel. Stellt man z. B. im Dubosq-Colorimeter fest, daß Farben- oder richtiger Helligkeitsgleichheit bei dem Verhältnis: 2 cm nichtentfärbtes Oel und 10 cm entfärbtes Oel eintritt, so ergibt das eine Entfärbung von 80 %. Da aber manche Oele (Cocosöl) auch vor der Bleichung nur wenig intensiv gefärbt sind und es sich meistens bei den entfärbten Oelen nur um ganz geringe Farbnuancen handelt, so sind solche Messungen stets mit einem gewissen Grad von Unsicherheit behaftet. Immerhin ist dieses Verfahren noch genauer als die Methoden, bei welchen das Oel mit farbigen Gläsern (Lovibond) oder mit wässrigen Lösungen gefärbter chemischer Verbindungen, wie Kaliumdichromat oder Jod, verglichen werden. In den meisten Oelen sind mindestens zwei, häufig drei Farbstoffgruppen (rot, gelb, grün) enthalten. Die einzelnen Farbstoffe sind in den einzelnen Oelarten sehr verschieden verteilt, so enthält z. B. Cottonöl viel Rot, Olivenöl viel Grün usw. usw. Auf gleiche Helligkeit entfärbtes Cotton-, Oliven- und Sojaöl sind in der Farbverteilung gewiß nicht identisch. Ein Vergleich mit einer bestimmten chemischen Substanz ist deshalb nur von geringem Wert. Die Colorimetrierung im Lovibond-Tintometer unter Anwendung von roten und gelben bzw. von roten, gelben und grünen

Gläsern ist noch viel weniger zuverlässig und in höchstem Grade von subjektiven Momenten abhängig.

Für die Zwecke der raschen Farbprüfung in der Praxis kommt man noch am ehesten zum Ziele, wenn man die Untersuchung mit dem unbewaffneten Auge vornimmt. Allerdings darf man dann nicht das nicht entfärbte Oel mit dem entfärbten, sondern man kann auf diese Weise einigermaßen genau nur die entfärbten Oele unter sich vergleichen. Die Prüfung erfolgt mit einer Oelschicht von etwa 8—10 cm Höhe in zwei Gläsern aus absolut gleichem und gleich starkem Glase. Durch einen Vorversuch mit einem Oel überzeuge man sich, daß beim Umgießen des Oeles von einem Glas in das andere tatsächlich bei gleicher Schichthöhe keine Farbunterschiede feststellbar sind. Man habe folgende zwei Versuchsreihen ausgeführt:

Jeweils 1,0 % Bleicherde + 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 % Kohle a und die gleiche Menge Bleicherde + 0,1 %, 0,2 %, 0,3 % und 0,4 % Kohle b. Der Vergleich bei gleicher Schichthöhe ergab folgendes: 0,1 % Kohle a ist deutlich dunkler, 0,2 % a ist dunkler, 0,3 % a ist etwas heller und 0,4 % a ist deutlich heller als 0,1 % b. Die Kohle b hat dann einen Faktor 0,5 bis 0,33, rund 0,4. Man ermittelt auf diese Weise noch den Faktor von b im Vergleich zu a unter Zugrundelegung der mit 0,2 % b erhaltenen Entfärbung und kann auf diese Weise ohne Schwierigkeit den Oelfaktor mit einer Genauigkeit von 0,1 ermitteln. Das Verfahren ist mindestens ebenso genau wie die colorimetrischen Methoden, aber leider gestattet es nicht die Entfärbung genau zahlenmäßig auszudrücken; an Genauigkeit übertrifft es aber die colorimetrischen Methoden.

## Die Technologie der Oelentfärbung.

### 1. Das Einrührverfahren.

Die Entfärbung der Oele erfolgt ausschließlich nach dem Einrührverfahren: Dem entsäuerten Oel wird die zur Entfärbung erforderliche Menge Bleichmittel oder Bleichmittelgemisch zugesetzt und das Gemisch in einem mit Rührwerk versehenen Apparat, meistens unter größerer Luftleere, etwa eine halbe Stunde bei 70—90° verrührt. Hierauf wird das Bleichmittel in Filterpressen vom Oel abgetrennt.

Das zur Entfärbung gelangende Oel ist meistens noch durch mehr oder weniger große Mengen gelöster und mechanisch beigemengter Seife verunreinigt. Diese Seifenreste werden von der Bleicherde erfaßt und machen dadurch gewisse Teile des Bleichmittels unwirksam. Bei ausschließlicher Anwendung von Bleicherden fällt dieser Verlust infolge des relativ niedrigen Preises dieser Adsorptionsmittel nicht besonders schwer ins Gewicht. Bei Mitverwendung von Aktivkohle wird aber dieser Aktivitätsverlust sich ziemlich empfindlich bemerkbar machen und das Bleichverfahren nicht unerheblich verteuert werden. Es ist technologisch falsch, einen Teil eines so hochwirksamen Entfärbungsmittels für die rein

mechanische Beseitigung der Seifenreste aus dem Oel zu gebrauchen und es wäre richtiger, zum mindesten bei der Bleichung mit Erde und Kohle, nur vorfiltrierte, keine mechanischen Verunreinigungen enthaltenden Oele anzuwenden. Aber ein weit größerer Verlust an Aktivität wird in Oelraffinerien dadurch verursacht, daß die Rückstände der Oelentfärbung (die Bleichkuchen) noch eine sehr beträchtliche Aktivität besitzen, sie vermögen vor allem noch Rohöle sehr weitgehend zu entfärben. Deshalb ist es bedauerlich, daß die aktivkohlehaltigen Bleichrückstände nach ihrer Entölung weggeworfen werden, anstatt sie für eine Vorentfärbung der Rohöle zu benutzen. (Einige Raffineure haben allerdings diesen Fehler bereits erkannt und mischen die Bleichrückstände dem Rohöl zu.)

Diese stufenweise Entfärbung, wie sie bei der Zuckerraffination seit Jahrzehnten angewandt wird, müßte in der Oelraffination allgemein eingeführt werden. Man verfährt bei der Entfärbung von Rohzuckerlösungen in folgender Weise: Die frische Aktivkohle dient zur Entfärbung der hellsten, reinsten Zuckerlösung. Der kohlehaltige Kuchen wird mit dem nächst dunkleren Saft vermischt, wodurch auch die dunklere Lösung entfärbt wird. Auf diese Weise wird die Aktivkohle mehrere Male für die Entfärbung benutzt, bevor sie die Fabrik verläßt bzw. der Wiederbelebung zugeführt wird.

Es ist naheliegend, dieses Prinzip der stufenweisen Entfärbung auch bei der Oelreinigung anzuwenden, indem die beim Bleichen der entsäuerten Oele anfallenden kohlehaltigen Bleichrückstände für eine Vorentfärbung der Rohöle benutzt werden. Man würde dadurch folgende Vorteile erzielen:

1. Die bei der Laugenentsäuerung anfallenden Fettsäuren wären heller und reiner.

2. Für das Bleichen der entsäuerten Oele würde man weniger Bleichmittel benötigen, da diese bei der Vorbehandlung mit dem Bleichkuchen bereits eine gewisse Aufhellung erfahren haben. Allerdings müßte die Filterzahl der Bleicherei bei diesem Verfahren entsprechend vergrößert werden. Namentlich in Raffinerien, die mit einem großen Anwendungskoeffizienten an Kohle arbeiten (wie z. B. bei der Fabrikation von Cocostafeln), könnte auf diese Weise eine bedeutende Ersparnis erzielt werden.

Aber auch bei der stufenweisen Oelentfärbung unter zweimaliger Benutzung des gleichen Bleichmittelgemisches ist eine weitgehende Ausnutzung der in den Aktivkohlen aufgespeicherten Entfärbungskraft nicht möglich, soweit die Bleichung nach dem Einrührverfahren vorgenommen wird.

### 2. Die Schichtenfiltration.

Die Anwendung der Aktivkohlen hat zu einem neuen technologischen Verfahren der Entfärbung geführt, das man als Schichtenfiltration bezeichnet. Es besteht in folgendem: In einem Filter werden gleichmäßige Aktivkohleschichten von etwa 8—10 mm Dicke hergestellt. Aus einem über dem Filter stehenden Behälter läßt man die zu entfärbende

Flüssigkeit über diese Kohleschichten filtrieren. Die Schichten werden in der Weise erzeugt, daß man aus einem Behälter ein Gemisch von etwa einem Teil Aktivkohle und 10 Teilen Flüssigkeit durch das Filter laufen läßt. Sobald die Rahmen des Filters sich mit der Kohleschicht gefüllt haben, läßt man die zu entfärbende Flüssigkeit über das Filter gehen, wobei die Filtrationsgeschwindigkeit so geregelt wird, daß eine genügende Entfärbung beim Durchgang durch das Filter stattfindet. Es hat sich gezeigt, daß man bei diesem Verfahren, bei welchem die Entfärbung beim Durchgang durch die Kohle stattfindet und das entfärbte Oel sofort wieder das Filter verläßt, mit der gleichen Kohlemenge in einer Operation weit größere Flüssigkeitsmengen entfärben kann als im „Einrührverfahren".[75])

Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß bei der Schichtenfiltration während des ganzen Vorganges der Entfärbung nur relativ kleine Mengen der zu entfärbenden Flüssigkeit mit relativ großen Kohlenmengen in Berührung kommen, ferner darauf, daß die Farbstoffkonzentration der Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Entfärbung nur wenig verändert ist, da in dem Maße, als entfärbte Flüssigkeit abfiltriert, neue nicht entfärbte Flüssigkeitsmengen in das Filter eintreten. Daß die Konzentration der Farbstoffe im Oel von großem Einfluß auf die Wirksamkeit der Entfärbungsmittel ist, geht auch aus der Betrachtung der auf Seite 77 angegebenen Entfärbungskurven klar hervor. Man vergleiche nur die Kohlenmengen, die notwendig sind, um das Oel von 10 auf 20 % zu entfärben mit denjenigen Kohlemengen, welche notwendig sind, um die Entfärbung von 70 auf 80 % zu steigern!

Im Gegensatz zur Schichtenfiltration werden beim Einrührverfahren große Flüssigkeitsmengen mit relativ kleinen Mengen Aktivkohle versetzt, da von vornherein die ganze zu entfärbende Oelmenge mit der Kohle in Berührung gebracht wird. Die Farbkonzentration der Flüssigkeit in bezug auf die Aktivkohle ist also von Anfang an erheblich kleiner als bei der Entfärbung durch Kohleschichten. Während der Entfärbung nimmt dieses Verhältnis von Farbstoffkonzentration zu Kohlemenge dauernd ab, da ein immer größerer Teil des Farbstoffes vom Adsorptionsmittel aufgenommen wird, und schließlich wird die Farbkonzentration so klein, daß die Entfärbung zum Stillstand kommt, noch bevor eine weitgehende Ausnutzung oder gar Erschöpfung der Kohle stattgefunden hat.

Hier muß noch auf eine andere Eigenschaft der Adsorptionsbleichmittel hingewiesen werden, die in der Oelindustrie noch keine genügende Beachtung gefunden hat. Ist eine Adsorptionskohle imstande, eine Farbstofflösung bestimmter Konzentration bis auf die Konzentration a zu entfärben, so wird sie jetzt imstande sein, eine konzentriertere Lösung des gleichen Farbstoffes auf einen Punkt zu entfärben, der zunächst = a und dann über a gelegen ist. Wird bei der Schichtenfiltration die Entfärbung der Flüssigkeit bei einem bestimmten Entfärbungsgrade a unterbrochen, so

[75]) Vgl. Schönfeld, Allg. Oel- u. Fettztg. **26**, S. 507, 549 (1929).

wird, wenn man jetzt über dasselbe Filter die nächst dunklere Lösung filtrieren läßt, anfänglich eine Entfärbung stattfinden, die nur wenig über a gelegen ist. Die Aktivkohle hat also in jedem Stadium der Entfärbungsarbeit eine bestimmte höchste Stufe des Entfärbungsvermögens, welches sofort in Aktion tritt, wenn die Konzentration des Farbstoffes in der zu entfärbenden Lösung entsprechend groß ist. Wenn also eine Entfärbungskohle ein Oel von bestimmter Farbe nicht mehr zu entfärben vermag, so heißt das nicht, daß die Kohle jetzt erschöpft ist; erschöpft ist sie nur in bezug auf das Oel von bestimmter Farbkonzentration, das sie gerade entfärbt hat. Wird jetzt diese Farbkonzentration erhöht, indem man z. B. an Stelle von entsäuertem Oel rohes Oel durch die Kohle filtriert, so tritt die Entfärbungskraft der Kohle sofort wieder in Aktion. Nach einer gewissen Zeit wird die Kohle auch in bezug auf das dunklere Oel „erschöpft" sein. Eine noch dunklere Lösung des gleichen Farbstoffes würde jetzt weiter mit der gleichen Kohle entfärbt werden können, und zwar würde die Entfärbung anfänglich mit dem gleichen Punkt einsetzen, mit dem die Entfärbung der nächst helleren Flüssigkeit aufgehört hat.

Selbstverständlich gilt dieses nur für den Fall, daß die Arbeit der Kohle sich ausschließlich auf die Entfernung des Farbstoffes beschränkt, in Wirklichkeit hat ja die Kohle noch anderes zu leisten, vor allem gelöste und mechanisch beigemengte Verunreinigungen aufzunehmen, sodaß die Erschöpfung der Kohle tatsächlich, je nach dem Reinheitsgrad der zu entfärbenden Lösung, früher eintritt, als wenn sie nur den Farbstoff zu entfernen gehabt hätte. Außerdem hat natürlich das absolute Aufnahmevermögen eines Adsorptionsmittels für einen bestimmten Farbstoff seine Grenzen.

Lourens[76]) hat bereits vorgeschlagen, Cocosöl nach dem Schichtenfiltrationsverfahren zu entfärben. Der Vorschlag fand aber in der Oelindustrie keine Gegenliebe; man war ohne nähere Prüfung der Verhältnisse der Ansicht, daß die Schichtenfiltration nur bei wässrigen Flüssigkeiten eine größere Ausnutzung der Kohle gestatte, nicht aber bei Oelen. Diese Anschauung wird durch Betriebsversuche, welche vor kurzem in einer süddeutschen Oelraffinerie ausgeführt worden sind, widerlegt. Eine Partie von 10 000 kg entsäuertem Cocosöl wurde in zwei Teile geteilt. 5000 kg wurden im Einrührverfahren mit Bleicherde und Aktivkohle (es handelte sich um eine hochaktive Kohle) entfärbt. Die anderen 5000 kg wurden in gleicher Weise mit der gleichen Menge Bleicherde, aber ohne Zusatz von Kohle behandelt. Das mit der Bleicherde vorentfärbte Oel wurde durch einen Filter von 1,2 qm Filterfläche, das mit einer etwa 6—7 mm dicken Schicht der gleichen Kohle belegt war, langsam filtriert (ca. $^{3}/_{5}$ der im Einrührverfahren angewandten Menge Kohle). (Ueber die verwendete Apparatur wird weiter unten genau berichtet.) Im ganzen gingen durch die Kohle 4200 kg entsäuertes Oel hindurch, bei einer mittleren Filtrationsgeschwindigkeit von 150 l pro Minute. Die gesamte Filtrationsdauer betrug ca. 30 Stunden.

[76]) Olien, Vetten en Oliezaden, 1927.

Die Filtrationsgeschwindigkeit, die während der Arbeit des Filters durch Drosselung des Ventils geregelt und je nach Entfärbungsleistung erhöht oder reduziert wurde, betrug bei Versuchsbeginn 180 Liter/Std., am Versuchsende 120 Liter/Std., entsprechend etwa 130—140 Liter pro 1 qm Filterfläche. In regelmäßigen Zeitabständen wurden an dem Filter Proben entnommen und die Farbe mit der im Einrührverfahren mit Bleicherde + Kohle gebleichten Oeles durch Colorimetrierung verglichen. Der Entfärbungsgrad wurde durch Vergleich der Schichthöhe der beiden Oele (in der Schicht entfärbtes Oel = A, im Einrührverfahren entfärbtes Oel = B) nach Einstellung auf Farbengleichheit bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

| Probe-entnahme nach Std. | Mittlere Filtrier-geschwind. | Durch-geflossene Oelmenge, L. | h : A | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 180 | 900 | 18 : 13,5 | A um 25 % heller als B |
| 10 | 180 | 1800 | 18 : 13,5 | „ „ 25 % „ „ „ |
| 18 | 140 | 2920 | 18 : 12 | „ „ 33,5 % „ „ „ |
| 22 | 120 | 3500 | 18 : 15 | „ „ 20 % „ „ „ |
| 27 | 120 | 4100 | 18 : 17 | „ „ 20 % „ „ „ |
| 30 | ca. 120 | 4500 | 18 : 18 | Farbengleichheit |

Durchschnitts-Ergebnis: A ist um 25 % heller als B.

Nachdem die Kohle gegen entsäuertes Oel erschöpft war, wurde rohes Cocosöl durch dasselbe Filter filtriert. Im Verlaufe von 12 Stunden wurden insgesamt 700 kg Rohöl entfärbt, entsprechend einer mittleren Filtrationsgeschwindigkeit von 60 kg/Std.

| | | |
|---|---|---|
| Die Entfärbung betrug: | nach 3 Std. | 80 % |
| | 6 „ | 75 % |
| | 9 „ | 70 % |
| | 12 „ | 50 % |

Durchschnittliche Entfärbung: 65—70 %.

Der Versuch mußte nach 12 Stunden unterbrochen werden, weil die Filtrationsgeschwindigkeit infolge Verstopfung der Kohleschicht mit den kolloidalen Verunreinigungen des rohen Oeles stark nachgelassen hat.

Versuchsanordnung. Für die Versuche wurde ein sogenanntes „Liliputfilter" der Maschinenfabrik Scheibler, Elberfeld, verwendet. Die Niederdruck-Filter dieser Fabrik enthalten als Filterelemente herausnehmbare Kupferrohre, an denen Metallketten angehängt sind. Die Abdichtung der Elemente gegen das Filter geschieht durch Bajonettverschluß mittels besonderer Metallkonen. Die Rohre mit den Ketten werden in Beutel aus Filtertuch eingeführt; die herunterhängenden Ketten straffen den Beutel und erzeugen so eine ebene Filtrationsfläche.

Figur 14 a und b zeigt die Konstruktion des Filterelements und die Vorderansicht des Filters.[77])

Auf der Figur 15 ist die Arbeitsweise einer stufenweisen Entfärbung von entsäuertem und rohem Oel nach dem Schichtenfiltrationsverfahren schematisch dargestellt.

1 ist der Behälter für Rohöl, 2 für entsäuertes bzw. für mit Bleicherde vorentfärbtes entsäuertes Oel. 5 ist das Entfärbungsfilter. 7 ist der Behälter für das entfärbte entsäuerte Oel, 8 für entfärbtes Rohöl. 6 dient zur Aufnahme des Trüblaufs bei Beginn der Filtration und ferner zur Aufnahme des im Filter noch verbliebenen Oeles mitsamt dem Kohleschlamm.

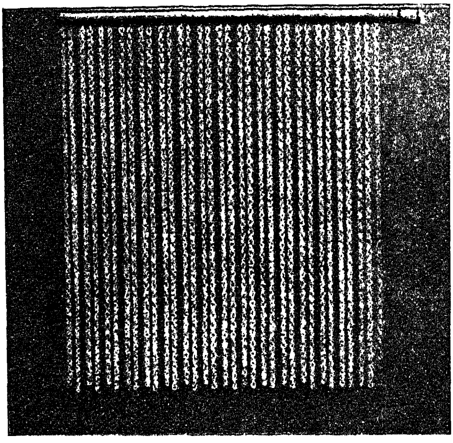


Fig. 14 a.
Kettenelement

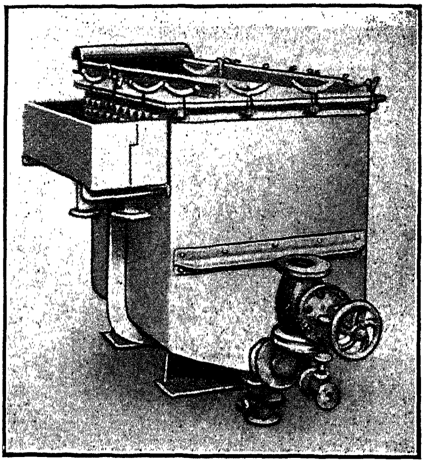


Fig. 14 b.
Filter

Niederdruckfilter der Maschinenfabrik F. Scheibler.

Aus dem Faß 4 wird in das an die Vakuumleitung angeschlossene, mit einer bestimmten Oelmenge gefüllte Mischgefäß 3 die erforderliche Menge Kohle unter das Oel eingesogen.[78]) Das Filter wird in der Weise mit den Kohleschichten belegt, daß man das Gemisch von Kohle und Oel aus 3 in das Filter einfließen läßt. Sowie das Filter mit der Kohle gefüllt ist, wird aus dem Behälter 2 das entsäuerte Oel über die Kohleschichten filtriert. Das entfärbte Oel wird in dem dazugehörigen Behälter gesammelt. Sobald die Kohleschichten das entsäuerte Oel nicht mehr entfärben, wird auf Rohöl umgestellt und dieses bis zur Erschöpfung der Kohle filtriert. Hierauf wird das Filter entleert. Man arbeitet zweckmäßig mit einer Fallhöhe von 3—3,5 m.

[77]) Entnommen einem Prospekt der Firma Scheibler.
[78]) Bei dem Versuch wurde ein offenes Rührgefäß verwendet.

Ebensogut wie die Kettenelemente lassen sich für die Schichtenfiltration sogenannte Hordenfilter verwenden. Figur 16 zeigt ein solches Filter. Die Filtrationsflächen werden hier durch ein starres, aus Wellblech oder Drahtgeflecht hergestelltes Element gebildet, das mit einem Beutel aus Filtertuch überzogen und in den Filterkasten eingehängt wird.

Solche Beutelfilter oder Niederdruckfilter werden in allen möglichen Größen von 20—80 qm gebaut. Da diese Filter nur einen geringen Ueber-

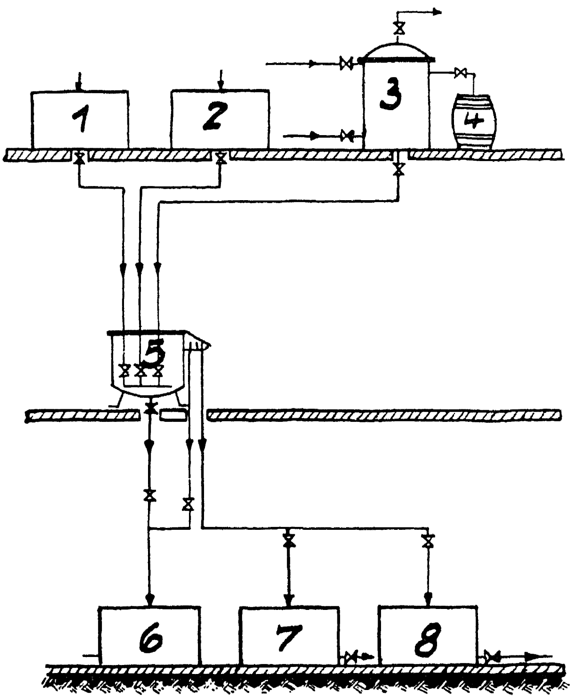



Fig. 15.
Entfärbung von entsäuertem und rohem Oel durch Schichtenfiltration.

druck von 3—4 m Wassersäule auszuhalten haben, werden sie entsprechend leichter als Filterpressen gebaut, sodaß der qm Filterfläche sich bei den Beutelfiltern billiger stellt als bei Filterpressen; auch beansprucht der qm Filtrationsfläche viel weniger Raum. Filterpressen sind noch aus einem anderen Grunde für die Schichtenfiltrations-Entfärbung weniger gut geeignet: In der Rahmenpresse kann eine gleichmäßige Kohleschicht erst nach vollständiger Füllung der Rahmen hergestellt werden. Eine so dicke Kohleschicht anzuwenden wäre aber zwecklos, denn es hat sich gezeigt, daß Kohleschichten von 6—10 mm praktisch dasselbe leisten wie einige cm dicke Schichten. Außerdem ist in den gefüllten Filterpressen kein

freier Zwischenraum vorhanden, sodaß die Berührungszeit des Oeles mit der Kohle bei der kontinuierlichen Entfärbung eine zu kurze ist. Die Adsorption der Farbstoffe dauert eine gewisse Zeit, es ist dies keine

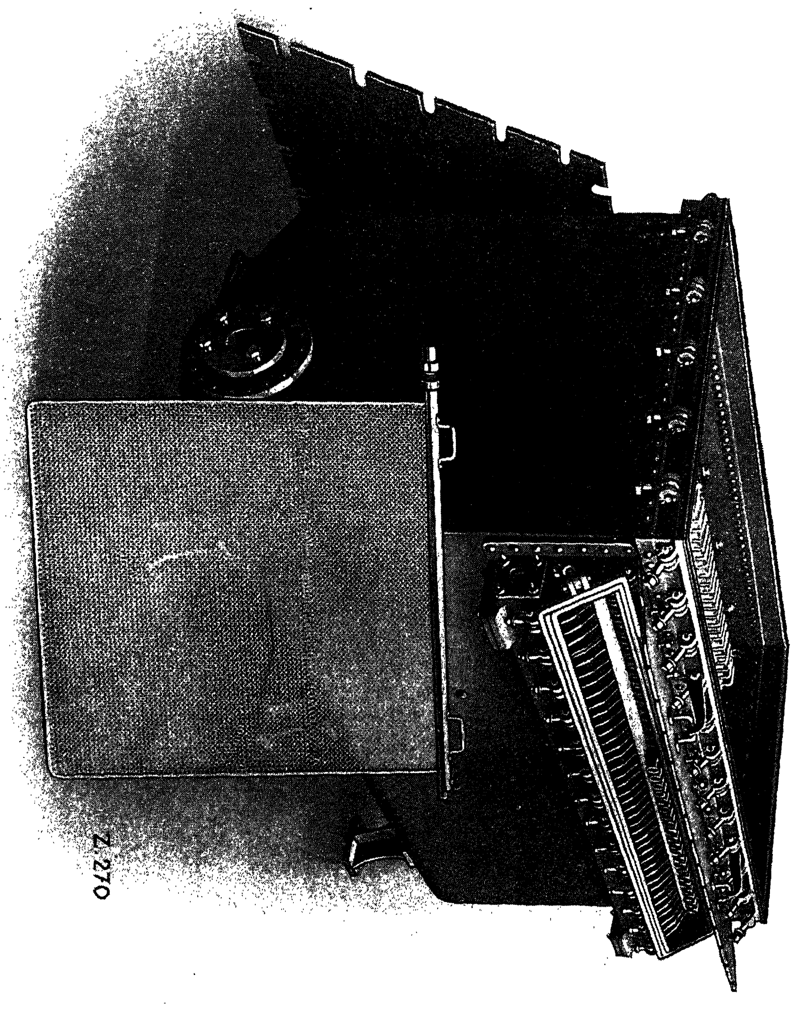



Fig. 16.
Beutelfilter der Halleschen Maschinenfabrik und Eisengießerei.

augenblicklich verlaufende Reaktion, wie eine Reihe von rein chemischen Umsetzungen. In den Beutelfiltern ist dagegen zwischen den einzelnen in den Filterkasten eingehängten Filterelementen ein größerer freier Zwischenraum vorhanden, sodaß das von unten einfließende Oel, ehe es

das Filter wieder verläßt, eine gewisse Zeit mit der Kohle in Berührung bleiben kann. Aus diesen Gründen ist den Niederdruckfiltern bei der Schichtenfiltration der Vorzug zu geben.

Bei dem Schichtenfiltrationsversuch wurden noch folgende Beobachtungen gemacht:

Während der ganzen Filtrationsdauer von über 40 Std. verlief die Filtration ohne jede Störung und das filtrierte Oel war nach einigen Minuten Trüblauf vollständig blank und feurig, und zwar erheblich blanker als Oele, die man mittels Pumpendruck durch Filterpressen filtriert hat. Es ist demnach durchaus möglich, Oele mit Kohle allein, ohne Mitanwendung von Bleicherde oder Kieselgur, blank zu filtrieren.

Die Kohleschichten hafteten fest auf den Beuteln der Filterelemente und blieben auf diesen auch nach Entleerung des Filters als zusammenhängende, homogene Schichten hängen. Der Einwand, man könne ohne Benutzung von Bleicherde Kohle für die Oelentfärbung infolge Filtrationsschwierigkeiten nicht verwenden, ist damit hinfällig.

Bei der Entfärbung des entsäuerten vorgebleichten Oeles nahm der Druck im Filter während der ganzen Versuchsdauer nicht zu; bei nicht gedrosseltem Ventil war die Filtrationsgeschwindigkeit am Ende der Filtration, nachdem durch 1,2 qm Filterfläche 4500 l Oel hindurchgetrieben waren, genau so groß wie bei Versuchsbeginn. Die Filtrationsleistung der Kohleschicht ist also bei Anwendung von entschleimten und vorfiltriertem Oel sehr groß. Erst bei Umstellung auf rohes Oel begann die Filtrationsgeschwindigkeit aus leicht begreiflichen Gründen rasch abzunehmen. An der Grenzfläche von Kohleschicht und Oel schieden sich der Schleim und die anderen Verunreinigungen aus dem Oele ab; der Schleim bildete eine dünne Haut auf der Kohle, die dem Durchgang des Oeles einen zunehmenden Widerstand entgegenbrachte, bis schließlich die Filtration lange vor der Erschöpfung der Kohle zum Stillstand gekommen ist. Wäre das rohe Oel entschleimt und filtriert worden, so hätte man natürlich die Entfärbung und Filtration fortsetzen und noch weitere Rohölmengen mit der vorbenutzten Kohle entfärben können. Denn die Verschmutzungen des Rohöles haben ja nicht allein der Filtration vorzeitig eine Grenze gesetzt, sondern auch die Entfärbungsleistung der Kohle wesentlich herabgedrückt.

Bei dem Versuch ist mit 3 Teilen Kohle eine um 25 % höhere Entfärbung erzielt worden als mit 5 Teilen Kohle im Einrührverfahren. Was aber eine um 25 % höhere Entfärbung bedeutet, lehrt uns ein Blick auf das Diagramm Seite 77.

Wir sehen, daß z. B. für eine 50 %ige Entfärbung etwa 6 Teile Kohle a angewendet werden müssen. Für eine 75 %ige Entfärbung genügen aber nicht etwa 8 Teile derselben Kohle, sondern diese Entfärbung wird erst durch 18 Teile, also etwa die dreifache Menge der gleichen Kohle bewirkt. Um demnach das entsäuerte Oel im Einrührverfahren auf die gleiche Stufe zu entfärben wie bei der Schichtenfiltration, hätte man etwa 15 Teile der gleichen Kohle anwenden müssen. Man kann also annehmen, daß

3 Teile Aktivkohle bei der Schichtenfiltration dasselbe leisten wie 15 Teile Kohle im Einrührverfahren; im Durchschnitt kann man jedenfalls mit einer vier- bis fünffachen Entfärbungs-Leistung der Schichtenfiltration rechnen, Verhältnisse, wie sie in der Zuckerentfärbung längst bekannt sind und praktisch verwertet werden.

Da die gegen entsäuertes Oel erschöpfte Kohle sofort für die Entfärbung des rohen Oeles verwendet wird (dies ohne irgendwelche Arbeitsleistung, vor allem ohne das lästige Transportieren der Bleichkuchen von einer Stelle zur anderen) und auch das Rohöl natürlich bei der Schichtenfiltration mit einem viel kleineren Kohle-Anwendungskoeffizienten entfärbt wird als im Einrührverfahren, so ergibt sich eine weitere erhebliche Ersparnis an Bleichmitteln.

Bei Anwendung der Schichtenfiltrations-Entfärbung kann man beispielsweise bei den Weichfetten auf die Bleicherden gänzlich verzichten. Wenn auch der Oelfaktor von Kohlen, bezogen auf Bleicherde, nur etwa 0,25—0,3 beträgt, so wird er durch die Schichtenfiltration sehr stark reduziert. Bei Cocosölen wird ein Teil einer guten Aktivkohle mindestens dasselbe leisten wie 12 Teile Bleicherde im Einrührverfahren. Bei einer solchen Leistung wäre die Verwendung von Bleicherden überflüssig und unwirtschaftlich.

Ob die Wirkung der Bleicherden ebenfalls und in gleichem Maße durch das Schichtenfiltrationsverfahren gesteigert werden kann, ist unbekannt, da solche Versuche noch nicht ausgeführt oder wenigstens nicht beschrieben worden sind. Aber selbst wenn das der Fall wäre, so käme die Entfärbung mit Bleicherden durch Schichtenfiltration schon deswegen kaum in Frage, weil sie sehr große Filtrationsflächen beanspruchen würde.

Bei der Entfärbung über Kohleschichten kann man mit einer durchschnittlichen Filtrationsgeschwindigkeit von 100 l/Std. und qm Filterfläche rechnen. Für die tägliche Entfärbung von 50 t Oel werden also etwa 25 qm Filterfläche notwendig sein und etwa die gleiche Menge für die Entfärbung des Rohöles. Da die Filter zeitweise entleert und frisch beschickt werden müssen, so genügen drei bis vier kleinere Beutelfilter für den Tagesumsatz einer mittleren Fabrik. Abgesehen von der Beschickung und Entleerung beansprucht die Schichtenfiltration keinerlei Bedienung.

Die Vorteile der Schichtenfiltration lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Für die Entfärbung des entsäuerten Oeles ist nur ein Bruchteil der Menge Aktivkohle notwendig, welche man anwenden muß, um das gleiche Oel im Einrührverfahren auf den gleichen Grad zu entfärben.

2. Die gegen entsäuertes Oel erschöpfte Kohle kann, ohne vom Filter fortgebracht zu werden, zur Entfärbung des rohen, jedoch entschleimten Oeles dienen.

3. Das vorentfärbte Rohöl liefert nach Entsäuerung ein helleres Neutralöl, für dessen Entfärbung nur ein Bruchteil der Aktivkohlemenge erforderlich ist, welche man für die Entfärbung von aus nicht vorbehandeltem Rohöl hergestelltem Neutralöl auf gleiche Farbstufe benötigt hätte.

4. Dem kleineren Anwendungskoeffizienten entsprechend ist der durch das Oelaufsaugevermögen der Aktivkohlen verursachte Oelverlust erheblich kleiner als beim Einrührverfahren.

5. Die Schichtenfiltration macht es möglich, auf die Anwendung von Bleicherden bei manchen Fetten, namentlich den Weichfetten, ganz zu verzichten.

6. Bei der Laugenraffination des kostenlos vorentfärbten Rohöles erhält man hellere und reinere Fettsäuren als bei der Raffination des nicht vorbehandelten Oeles.

Diesen Vorteilen stehen folgende Nachteile entgegen:

1. Die entsäuerten Oele dürfen keine Seifenreste enthalten, da diese sich auf die Kohleschichten auflegen und ihre Entfärbungs-, vor allem ihre Filtrationsleistung schnell herabsetzen. Falls also die Oele Seifenreste enthalten, müssen sie vor der Entfärbung filtriert werden. Das müssen sie auch dann, wenn die Bleichung sowohl mit Bleicherde wie mit Kohle durchgeführt wird, da man mit Bleicherde nicht im Schichtenfiltrationsverfahren arbeiten wird.

2. Das rohe Oel muß auf irgendeinem Wege vor der Entfärbung entschleimt werden. Da aber eine mechanische Filtration lange nicht dieselben Kosten verursacht wie ein größerer Mehrverbrauch an Bleichmitteln und ein größerer Oelverlust, so überwiegen die Vorteile der Schichtenfiltration bei manchen Oelen wesentlich ihre Nachteile. In Betrieben, welche in Verbindung mit der Destillationsentsäuerung eine Entschleimung als erste Phase der Raffination bereits vorgesehen haben, kommt übrigens der unter 2. genannte Nachteil der Schichtenfiltration in Fortfall.

Die Wirkung der Aktivkohle ist nicht bei allen Oelen gleich groß. Ihre größte Ueberlegenheit über Bleicherden zeigen sie bei Cocos- und Palmkernöl. Es ist die Meinung ausgesprochen worden, daß eine Beziehung bestehe zwischen dem Grad der Ungesättigtheit der Oele und der Aktivkohlewirkung, und zwar sollen sich Oele um so besser mit Aktivkohle entfärben lassen, je niedriger ihre Jodzahl ist. Tatsache ist jedenfalls, daß bei den meisten flüssigen Oelen nicht so günstige, d. h. so niedrige Oelkohlefaktoren beobachtet werden, wie bei Cocosfett. Sonderbarerweise ist aber die Wirkung der Aktivkohlen außerordentlich groß bei Cottonöl, während bei Sojaöl und häufig auch bei Erdnußölen die Wirkung eine viel geringere ist. Bei Soja- und Leinöl versagen die Aktivkohlen mitunter vollständig, bei manchen Leinölsorten zeigen sie wiederum recht gute Wirkungen, wenn auch nicht ein so günstiges Verhältnis zur Bleicherde wie bei Cocosöl. Die Beziehungen sind noch nicht genügend aufgeklärt, und vorläufig bleibt nichts anderes übrig, als durch einen Vorversuch festzustellen, ob die Anwendung von Aktivkohle angebracht ist oder nicht (abgesehen natürlich von den Weichfetten, bei denen stets Aktivkohle angewandt werden sollte).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß unter dem Einfluß von Aktivkohlen die hochungesättigten Fettsäuren Polymerisationserscheinungen zeigen

und dadurch die entfärbende Wirkung der Aktivkohlen lahmlegen. Es ist darüber noch nichts näheres bekannt und man muß sich vorläufig auf die empirisch festgestellten Tatsachen beschränken.

### 3. Oelgewinnung aus den Bleichrückständen und Wiederbelebung der Bleichmittel.

Das einfachste und sicherste Verfahren der Entölung der Bleichrückstände ist die Extraktion mit Fettlösungsmitteln. Als Lösungsmittel kommt nur Benzin in Frage, weil Tri, Tetra und dergl. zu große Mengen adsorbierte Oelfarbstoffe herauslösen. Für die Extraktion der Bleicherden werden mit Rührwerk versehene oder rotierende Extrakteure verwendet. Die Verwendung stehender Extrakteure mit Siebboden unter kontinuierlichem Durchleiten des Lösungsmittels begegnet Schwierigkeiten wegen der schlechten Durchlässigkeit der Bleicherden. Pollmann empfiehlt für die Bleicherdeextraktion die Anwendung von Filterpressen, wie sie in geeigneter Ausführung von der Lurgi in Frankfurt geliefert werden. Auch A. L. G. Dehne stellt Pressen für Bleicherde-Extraktion her. Die Lurgi-Pressen gestatten u. a. die Anwendung einer wechselnden Kuchenstärke, ohne Auswechseln der Platten, was wegen der verschiedenen Durchlässigkeit der Bleicherden von großer Wichtigkeit ist.

In neuester Zeit wurde versucht, dieses Verfahren gleichzeitig auch zur Wiederbelebung der Bleicherden zu verwenden. So fand Herrmann[82]), daß Ketone und freie Hydroxylgruppen enthaltende Glykoläther den Bleicherdekuchen so weitgehend extrahieren, daß die Bleicherde nach der Extraktion ihre ursprüngliche Aktivität fast vollständig wiedererhält.

F. W. Hall[83]) verwendet zur Extraktion und Wiederbelebung der Bleicherden ein Gemenge von Benzin und Alkohol.

Durch den Zusatz von Alkohol oder von Alkoholgruppen enthaltenden Lösungsmitteln mag die Extraktion der in der Bleicherde enthaltenen nichtfetten Verunreinigungen vollständiger vor sich gehen als bei reiner Benzinextraktion. Eine weitgehende Regenerierung der Bleicherden wird aber dadurch kaum erreicht werden.

Längere Zeit bekannt ist das Verfahren der Harburger Eisen- u. Bronzewerke[84]) für die Entölung der Bleichrückstände. Danach werden die ölhaltigen Bleicherden mit geringen Mengen verdünnter Alkalilösungen unter Druck erhitzt; der Alkalizusatz bezweckt eine Aufhebung der Oberflächenspannung. Man erhitzt das Oel in Gegenwart von Alkali und Kochsalzlösung in dem in Figur 17 abgebildeten Autoklav bis auf einen Druck von einigen Atmosphären und überläßt dann das Gemisch der Ruhe, bis der Kesselinhalt auf ca. 100° abgekühlt ist. Infolge der oberflächenspannungserniedrigenden Wirkung der Lauge trennt sich das Oel von der Erde ab. Es sammelt sich über der wässrigen Lösung als

[82]) DRP. 499 318.
[83]) AP. 1 709 261.
[84]) DRP. 426 715.

klare Schicht an, während die entölte Bleicherde aus dem untersten Teil des Apparates entleert werden kann. Es findet eine Entölung bis auf einige Prozent statt. Das Verfahren hat sich in zahlreichen Raffinerien gut bewährt. Etwas schwieriger gestaltet sich die Entölung nach diesem

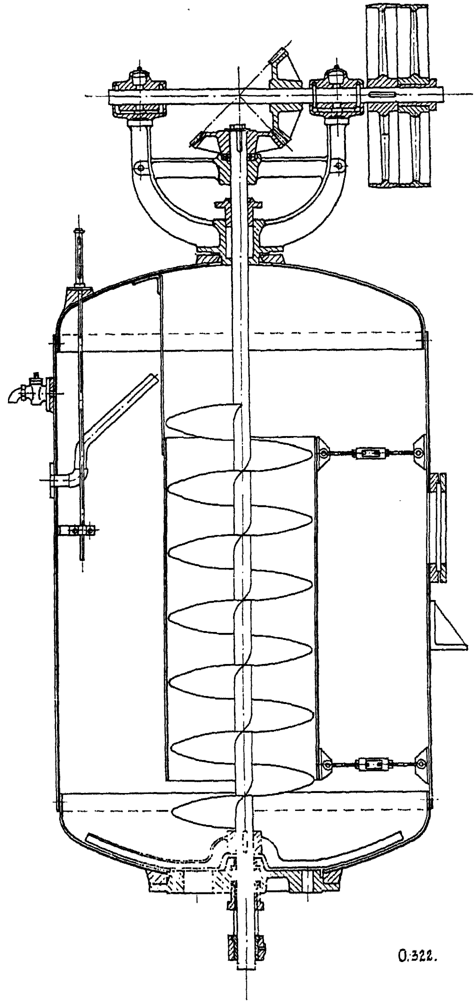



Fig. 17.
Apparat für Bleicherde-Entölung.

Verfahren, wenn die Bleichrückstände Aktivkohle enthalten. In diesem Falle ist das von der Bleicherde losgelöste Oel noch durch geringe Kohleanteile verunreinigt. Es empfiehlt sich in einem solchen Falle, das abgeschiedene Oel einer Filtration zu unterwerfen.

Willy Salge et Co[85]) versuchen das Verfahren der Harburger Eisen- u. Bronzewerke dadurch zu verbessern, daß sie an Stelle von Alkalilauge eine Sodalösung anwenden. Der Autoklav wird mit Wasser halb gefüllt und mit 3 % Soda und 5 % Salz versetzt. Nach Erwärmen wird die Bleicherde eingebracht, der Deckel geschlossen und der Autoklav unter Dampfdruck gebracht. Nach 3—5 Stunden wird das Rührwerk angehalten und die Masse der Ruhe überlassen. Bis auf den Sodazusatz ist also das Verfahren mit der Arbeitsweise des DRP. 426 712 identisch.

Selbstverständlich gelingt es nach diesen Verfahren nicht, die Erden so weitgehend zu entölen wie durch Extraktion.

Ein für die Praxis brauchbares Verfahren für die Wiederbelebung der Bleicherden ist bis zum heutigen Tage nicht erfunden worden. Auch ist es fraglich, ob ein solches Verfahren in Anbetracht des niedrigen Preises und der im Vergleich zu Aktivkohlen relativ geringen Entfärbungskraft der Bleicherden jemals erfunden werden wird. Eine ganz andere Frage ist dagegen die der Wiederbelebung von Aktivkohlen. Aktivkohlen sind nicht nur erheblich teurer als Bleicherden, sondern sie zeigen eine viel größere Entfärbungskraft; ihre Wiederbelebung verspricht deshalb einen größeren Vorteil als die der Bleicherden. Aus der Zuckerindustrie ist es bekannt, daß es sehr wohl möglich ist, Aktivkohlen weitgehend, wenn auch nicht auf die ursprüngliche Aktivitätshöhe, zu regenerieren. Die Aktivkohle-Regenerationsverfahren bestehen im Prinzip in dem Ausglühen der durch Extraktion von den adsorbierten Verschmutzungen mehr oder weniger befreiten Kohle. Da die Rückstände der reinen Aktivkohleentfärbung viel weniger verschmutzt sind als der in Zuckerraffinerien anfallende Entfärbungskuchen, so wird wahrscheinlich die Regeneration der Aktivkohlen nach der Oelentfärbung ohne größere Schwierigkeiten möglich sein. Die Kosten der Regeneration der Aktivkohle betragen etwa Mk. 15,— pro 100 kg und dürften in der Oelindustrie infolge größerer Reinheit noch geringer sein.

Die Schichtenfiltration hätte also eventuell den Vorteil, daß man die erschöpfte Kohle regenerieren und mehrmals verwenden könnte. Bei der kombinierten Anwendung von Aktivkohlen im Gemisch mit Bleicherde wäre eine Wiederbelebung der Kohlen allerdings nicht durchführbar.

## Desodorisierung.

Die Desodorisierung der für Genußzwecke bestimmten pflanzlichen Oele und Fette wird ausnahmslos durch Destillation der flüchtigen Geruchs- und Geschmacksstoffe mit überhitztem Wasserdampf unter reduziertem Druck vorgenommen. Es scheint nicht, daß die Geschmacks- und Geruchsstoffe identisch sind, denn man macht immer wieder die Feststellung, daß beim Ueberleiten des Wasserdampfes die Oele ihren Geruch früher verlieren als ihren Geschmack. Die chemische Natur der bei der

[85]) DRP. 485 596.

Wasserdampfdestillation der neutralisierten Oele übergehenden Stoffe ist nur in einigen wenigen Fällen identifiziert worden. Haller und Lassieur[86]) haben gefunden, daß die flüchtigen Bestandteile des Cocosöles vorwiegend aus Methylnonylketon und kleinen Mengen Methylheptylketon, Methylundecylketon und den entsprechenden Alkoholen bestehen; sie haben ferner im Destillat einen noch nicht näher identifizierten Aldehyd nachgewiesen. Die riechenden Stoffe aus Rüböl bestehen aus Schwefel-Verbindungen usw.

Sämtliche Hartfette zeigen einen eigentümlichen Geruch, der durch Wasserdampfdestillation beseitigt werden kann; wahrscheinlich ist der Geruch auf Reduktionsprodukte von im ursprünglichen Oel enthaltenen Ketonen oder Aldehyden zurückzuführen. Nachgewiesen ist von Haller und Lassieur und von japanischen Forschern eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, ein Pinakolin $C_{22}H_{44}O$ usw.

Das Desodorisierungsverfahren, so wie es heute und seit langer Zeit ausgeübt wird, ist nicht etwa das Ergebnis der Erforschung der flüchtigen im Oel enthaltenen Stoffe, man kam zu diesem Verfahren auf rein empirischen Wege. Oele, welche durch Dampfdestillation geruchlos gemacht werden können, werden eben destilliert. Die Dampfdestillation ist zwar ein dem Chemiker wohlbekannter Vorgang, da aber gewaltige Oelmengen, die Mehrzahl der für Speisezwecke bestimmten Oele, der Dampfdestillation unterworfen werden, so ist eine genaue Kenntnis der einzelnen Stadien des Verfahrens für die Wahl der zweckentsprechendsten Apparate technisch von größter Wichtigkeit. Es wird deshalb nicht überflüssig sein, hier die Ergebnisse einer Arbeit von Brash[87]) wiederzugeben, der die Verhältnisse des stationären Desodorisierapparates genau untersucht hat.

## Theorie der Desodorisierung.

Der gewöhnlich verwendete Apparat ist auf Figur 18 schematisch dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus einem dampfgeheizten Behälter, der am Boden mit einem Dampfzuleitungsrohr und oben durch einen Wasserkondensator mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. Der Apparat wird gut isoliert, um die Wärmeverluste einzuschränken. Der Dampfzutritt wird durch ein Drosselventil reguliert und der Apparat ist etwa zur Hälfte mit Oel gefüllt.

In den untenstehenden Formeln bedeuten:

$W$ = Gewicht des in der Sek. durch den Apparat durchgehenden Dampfes in Pf./sek.[88])
$A_0$ = Querschnitt in q-Fuß bei $A_0$.
$P_0$ = Absoluter Druck in lb/q-Fuß bei $A_0$.
$v_0$ = Volumen von 1 lb Dampf in Kubikfuß bei $A_0$.
$V_0$ = Geschwindigkeit des Dampfstromes bei $A_0$ in Fuß/sek.
$T_0$ = Temperatur (absol.) bei $A_0$.

[86]) Compt. rend. **150** (1910) 1013 u. **151** (1911) 607.
[87]) J. Soc. Chem. Ind., **45** (1926), 73.
[88]) 1 lb = 0,4536 kg; 1 Fuß = 0,3048 m; 1 inch = 2,540 cm.

Analoge Symbole werden für die verschiedenen Querschnitte $A_1$, $A_2$, $A_3$, $A_4$ usw. verwendet.

$\gamma$ = Spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck oder konstantem Volumen.
$\alpha$ = Konzentration der Geruchsstoffe im Oel.
$P_0$ = Dampfdruck der Geruchsstoffe im Oel bei der Temperatur $T_2$.
$M$ = Molekulargewicht der Geruchsstoffe.
$x$ = Konzentration der Geruchsstoffe nach der Zeit $t$.
$P$ = Dampfdruck der Geruchsstoffe nach der Zeit $t$.
$e$ = Basis der natürlichen Logarithmen (2,7183).
$g$ = Schwerkraftbeschleunigung.

$$K = \frac{W_{v_2} \cdot 273 \cdot M}{T_2 \cdot 14{,}7 \cdot 358{,}8}.$$

$$K = p_0/\alpha$$

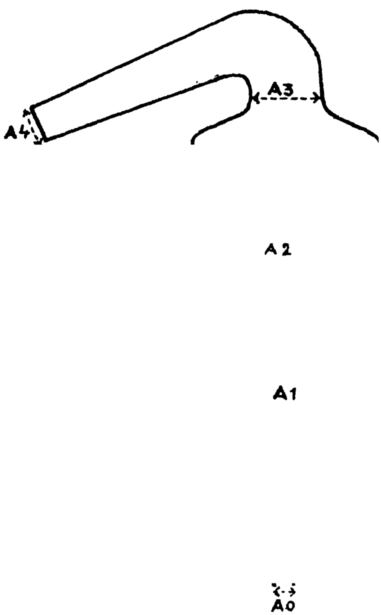



Fig. 18.
Schema eines Desodorisierungsapparates.

*Fundamentalgleichungen des kontinuierlichen Dampfstromes.* Sobald der Apparat unter konstanten Bedingungen von Druck und Temperatur arbeitet, muß das Dampfgewicht, das durch einen beliebigen Querschnitt des Apparates hindurchgeht, konstant sein:

$$W = A_1\, V_1/v_1 = A_2\, V_2/v_2 = A_3\, V_3/v_4 = A_4\, V_4/v_4.$$

Wird der Druck des Dampfes bei $p_0$ und die Expansion beim Eintritt als adiabatisch und reibungslos angenommen, dann ist

$$W = A_1 V_1/v_1 = A_1 V_1/v_0 \, [p_1/p_0]^{1/\gamma} \quad \dots\dots\dots \quad (i)$$

($\gamma$ für den überhitzten Dampf wird mit 1,3 angenommen.)

G e s c h w i n d i g k e i t  d e s  e i n t r e t e n d e n  D a m p f e s. Die Geschwindigkeit des Dampfstromes wird in folgender Weise berechnet. Da bei der Expansion keine Arbeit geleistet wird, so muß die gewonnene kinetische Energie gleich sein der Arbeit, welche der Dampf bei der Expansion leisten könnte, d. h.

$$V_1^2/2\,g = \int_{p_1}^{p_0} v \cdot dp = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right],$$

sodaß

$$V_1 = \sqrt{2\,g \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right]} \quad \dots\dots \quad (ii)$$

Aus ($i$) und ($ii$) ergibt sich das Gewicht des pro Sek. strömenden Dampfgewichts zu:

$$W = A_1 \left\{2\,g \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{p_0}{p_1} \left[\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma}}\right]\right\}^{1/2}$$

Durch Differenzieren erhält man bei W = Maximum (maximaler Dampfdurchfluß):

$$p_1 = p_0 \, [(1 + \gamma)/2]^{\gamma/(1 - \gamma)},$$

worin

$$\gamma = 1{,}3 \text{ und } p_1 = 0{,}55 \; p_0$$

ist.

Strömt Dampf von einer Stelle höheren Druckes zu einer solchen niederen Druckes, so stellt er sich von selbst zu den Bedingungen der maximalen Strömung ein: Strömt also Dampf unter einem Druck von 60 lb in den Desodorisierapparat, wo der Druck 1 lb beträgt, so wird der Druck bei $A_1$ (0,55 × 60) lb = 33 lb betragen. Der weitere Abfall von 33 lb zu 1 lb verteilt sich auf Reibungsverluste. Es muß deshalb dafür gesorgt werden, daß der Anfangsdruck und die Anfangstemperatur nicht zu hoch sind, denn dann würde der Dampf auch noch bei der direkten Berührung mit dem Oel unter ansehnlichem Druck stehen und schädigend auf das Oel einwirken.

Die der maximalen Dampfströmung entsprechende Geschwindigkeit erhält man nach

$$V_1 = 6{,}0 \sqrt{p_0 v_0},$$

der maximale Dampfdurchfluß in kg/Sec. ist gegeben durch

$$W = A_1 \cdot 3{,}8 \sqrt{p_0/v_0}.$$

T e m p e r a t u r des eintretenden und austretenden D a m p f e s. Es ist von wesentlicher Bedeutung, daß der in den Dämpfer eintretende Dampf trocken ist und dieselbe Temperatur hat wie das Oel. Ist der Dampf feucht, so kann er stoßweise hindurchgehen, sodaß die Desodorisierung verzögert wird; letzteres würde auch eintreten, wenn die Temperatur des Dampfes zu niedrig wäre. Ist der Dampf heißer als das Oel, dann kann er auf das Oel oxydierend einwirken. Die Temperatur des eintretenden Dampfes ergibt sich aus der adiabatischen Gleichung:

$$T_1/T_0 = [p_1/p_0]^{(\gamma-1)/\gamma}$$

und da bei maximalem Dampfdurchgang

$$T_1/T_0 = [0{,}55]^{3/13}$$

ist, so ist

$$T_1 = 0{,}87\ T_0$$

woraus folgt, daß die Endtemperatur vom Druck unabhängig und nur vom Grad der Ueberhitzung abhängig ist.

Würde man gesättigten Dampf anwenden, so hätte unter gleichen Bedingungen Kondensation stattgefunden; es muß deshalb so hoch überhitzter Dampf in Anwendung kommen, daß unter den gegebenen Verhältnissen keine Kondensation stattfinden kann. Die Temperatur des Dampfes bei Eintritt in den Apparat muß höher sein als die Temperatur von gesättigtem Dampf bei dem Druck der ersten Expansion.

Die Temperatur des Brüdendampfes, der in den Kondensator eintritt, erhält man aus der Gleichung:

$$T_3/T_4 = [p_3/p_4]^{(\gamma-1)/\gamma}$$

D i m e n s i o n e n des A p p a r a t e s. Die Größe des Dämpfers hängt natürlich von der zu behandelnden Oelmenge ab, aber die relativen Querschnitte des Eintritt- und Austrittrohres werden bestimmt durch den Druck und die Temperatur des verwendeten Dampfes. Wir haben:

$$W = A_1\ V_1/v_1 = A_3\ V_3/v_3$$

Nun ist die Dampfströmung durch das Oel isothermisch, deshalb

$$p_1\ v_1 = p_3\ v_3$$

und

$$A_1\ V_1/v_1 = A_3\ V_3/v_1 \cdot p_3/p_1$$
$$A_1/A_3 = V_3\ p_3/V_1\ p_1$$

Der Druck $p_2$ bei $A_2$ wird sich nicht nennenswert unterscheiden von $p_3$; und $p_4$ wird gleich sein dem Dampfdruck des Wassers im Kondensator.

Das Abzugsrohr $A_3 - A_4$ muß gut isoliert sein, da andernfalls sich dort das Destillat kondensieren könnte. Vorausgesetzt, daß die Expansion hier adiabatisch und reibungslos ist, hätten wir

$$A_3/A_4 = V_4/V_3 \cdot v_3/v_4 = V_4/V_3\ [p_4/p_3]^{1/\gamma}$$

Dieses Rohr muß nach dem äußeren Ende zu verjüngt sein, d. h. $A_4$ muß schmaler sein als $A_3$; das ist eine Folge aus der Tatsache, daß die Dampfstromgeschwindigkeit mehr zunimmt als das Volumen bei einer bestimmten Abnahme des Druckes. Durch das konisch verjüngte Rohr wird rapide Klärung gewährleistet und ein Gegendruck vermieden.

Der prozentuale Gehalt an flüchtigen Geruchsstoffen wechselt von Oel zu Oel und ist auch für dieselbe Oelart sehr verschieden. Er ist aber zweifellos sehr niedrig und beträgt etwa 0,1 bis 0,5 %. Salway fand in Palmkernöl 0,12, in Cocosöl 0,03 % Methylnonylketon. Nach Thorman[89]) betragen die Verluste bei der Desodorisierung etwa 0,12 % bei Erdnuß- und Cottonöl, bis 1,75 % bei Rindertalg. Diese Verluste werden aber nicht allein durch die Geruchsträger bedingt.

Ueber die Dampfdrücke dieser flüchtigen Oelbestandteile ist so gut wie nichts bekannt, bekannt sind nur die Schmelz- und Siedepunkte einiger typischer Geruchsträger; sie sind nachstehend wiedergegeben:

| | F. | Kp. |
|---|---|---|
| Methylheptylketon | — 15° | 193° |
| „ nonyl „ | + 15 | 225 |
| „ decyl „ | 21 | 247 |
| „ undecyl „ | 28 | 263 |

Ueber den wahren Dampfdruck dieser Verbindungen kann man sich eine gewisse Vorstellung machen, wenn man annimmt, daß ihr Dampfdruck beim Schmelzpunkt der Dampftension des Wassers bei 0° entspricht und ihre Dampfspannungskurven nach Dühring berechnet. Man gelangt so für Methylnonylketon bei 160° zu einem Dampfdruck von etwa 4,3 lb/in$^2$. Der Dampfdruck der im Oel gelösten Substanz kann, ohne größeren Fehler, als direkt proportional seiner Konzentration vorausgesetzt werden. Hieraus folgt, daß der Dampfdruck dieser Stoffe bei einer beliebigen praktisch in Frage kommenden Temperatur äußerst klein sein wird. Für Methylnonylketon errechnet sich für eine Konzentration von 0,2 % und für 160° ein Dampfdruck von nur etwa 0,5 mm Hg. Daraus ist die große Schwierigkeit des ganzen Verfahrens zu ersehen, denn der Partialdruck der Geruchsträger ist so klein, daß er praktisch im Vergleich zum Druck des Wasserdampfes vernachlässigt werden kann.

Wasserdampf verhält sich beim Dämpfen wie ein inertes Gas und ist ohne chemische Einwirkung auf die flüchtigen Oelbestandteile. Soll $x$ die Konzentration der flüchtigen Stoffe, $P$ ihr Dampfdruck sein; das Volumen des in der Sek. durch das Oel hindurchgehenden Dampfes sei $Wv_2$. Unter der Voraussetzung, daß der Dampf beim Verlassen des Oeles mit den Dämpfen der flüchtigen Stoffe gesättigt ist, wird die mitgerissene Menge an flüchtigen Produkten betragen:

$$\frac{dx}{dt} = -\left[\frac{Wv_2 \cdot 273}{T_2 \cdot 14,7} \cdot \frac{M}{357,8}\right] P,$$

89) Journ. Ind. Eng. Chem. 15 (1923), 395.

worin $T_2$ = absolute Temperatur des Oeles, $M$ = Molekulargewicht der flüchtigen Stoffe und 357,8 = Volumen von 2 lb $H_2$ in Kubikfuß bei 0° und 1 Atm. ist.

Setzt man

$$\left[\frac{Wv_2 \cdot 273}{T_2 \cdot 14{,}7} \cdot \frac{M}{357{,}8}\right] = K,$$

dann ist

$$\frac{dx}{dt} = -KP.$$

Ist $a$ die Anfangskonzentration der flüchtigen Stoffe im Oel und $p_0$ der entsprechende Dampfdruck bei $T_2$, dann ist

$$P/x = p_0/a = K$$

und

$$dx/dt = -K_k\, x.$$

Durch Integrieren erhält man:

$$\log x = -K_{kt} + C;$$

falls

$$t = 0, \log_e x = \log_e a = C.$$

Demnach:

$$\log_e x = -K_{kt} + \log_e a$$

oder

$$x = a\, e^{-K_{kt}} \; (e = 2 \cdot 7183).$$

Daraus kann man entnehmen, daß die Desodorisierungszeit abnimmt, wenn $K_k$ zunimmt. Bei Zunahme von $T_2$ nimmt $k$ zu, während $K$ unverändert bleibt. Bei konstantem Dampfstrom wird $K$ größer bei Abnahme des Druckes $p_2$ im Dämpfer, wobei auch $v_2$ zunimmt.

## Zusammenfassung.

1. Bei Eintritt in den Destiller beträgt der Dampfdruck etwa die Hälfte des Druckes in der Dampfzuleitung.

2. Die Temperatur des Dampfes wird gegeben durch $T_1 = 0{,}87\, T_0$, und $T_1$ muß gleich sein $T_2$.

3. Die Dimensionen des Apparates und die Form des Abzugsrohres sind nach den angegebenen Formeln zu berechnen.

4. Die Konzentration der flüchtigen Stoffe in einem beliebigen Moment der Desodorisierung wird durch die Formel

$$x = ae^{-K_{kt}}$$

wiedergegeben.

5. Um die Dauer der Desodorisierung abzukürzen, sind die wichtigsten Faktoren: niedriger Druck im Dämpfer, hohe Temperatur des Oeles.

Das restlose Abtreiben der flüchtigen Stoffe aus einer bestimmten Oelmenge in einem einzigen Dämpfer ist deswegen von Nachteil, weil selbstverständlich die letzten Reste der flüchtigen Stoffe viel langsamer übergehen werden als zu Beginn der Destillation, der Dampfverbrauch deshalb am Ende der Destillation unverhältnismäßig groß sein wird. Es liegt deshalb nahe, den Dampf mehrmals auf das zu behandelnde Oel einwirken zu lassen. Praktisch hat man diesen Gedanken verwirklicht, indem man zwei Destillierapparate hintereinander schaltete und den Dampf beide Apparate hintereinander im Gegenstromprinzip passieren ließ, derart, daß der am wenigsten mit den flüchtigen Stoffen des Oeles beladene Dampf durch das vordestillierte Oel und der aus dem Vordestiller stärker verunreinigte Dampf durch das rohe Oel des Vordestillers hindurchgeschickt wird. Es ist klar, daß auf diese Weise eine stärkere Anreicherung des Dampfes mit flüchtigen Stoffen erzielt werden kann.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens ist von der Metallgesellschaft[90]) beschrieben. Die Metallgesellschaft verwendet für die Desodorisierung zwei in Serie geschaltete Dämpfer. Zwischen die beiden Destillierblasen wird aber zur Erhöhung des Vakuums ein Dampfstrahlejektor eingeschaltet. Es wird auf diese Weise erreicht, daß das Vakuum in dem Nachdestiller viel höher ist als im Vordestiller, wo es von der Kühlwassertemperatur des Kondensators abhängig ist. In der Regel wird im Nachdestiller ein Druck von 10 mm, im Vordestiller ein solcher von 60—100 mm vorhanden sein. Die durch dieses Verfahren erzielbare Reduktion des Dampfverbrauchs wird auf 50—60 % geschätzt.

Die zweistufige Desodorisieranlage der Metallgesellschaft (siehe Figur 19) besteht aus: A Oelvorwärmer, B Vordestiller, C Nachdestiller, D Oelkühler, E Strahlejektor zur Erzeugung des Hochvakuums, F Oelfänger zur Aufnahme des Tropföles, G Kondensator, H Luftpumpe. Der aus dem Nachdestiller C entweichende Dampf, der nur schwach mit flüchtigen Stoffen gesättigt ist, vermischt sich in dem Dampfejektor E mit dem Treibdampf und wird in den Nachdestiller C gedrückt. In bestimmten Zeitabständen wird das desodorisierte bzw. das zu desodorisierende Oel von C nach D, von B nach C und von A nach B umgesetzt, und zwar vermittels der Steuerorgane 1, 2 und 3. Das Verfahren arbeitet also halb kontinuierlich

Neuerungen, die auf dem Gebiete der Desodorisierung in letzter Zeit vorgeschlagen worden sind, betreffen hauptsächlich Vorrichtungen zur Intensivierung der Mischung von Oel und Dampf. Unter diesen sei beschrieben ein Verfahren von H. Bollmann[91]). Nach dem Verfahren 414 335 wird das Fett mittels eines durch überhitzten Wasserdampf betriebenen Dampfgebläses in einem evakuierten Raum zerstäubt. Hierbei entsteht eine sehr innige Mischung von Dampf und Oel, die sich aber

[90]) DRP. 496 434.
[91]) DRP. 414 335 u. 437 795.

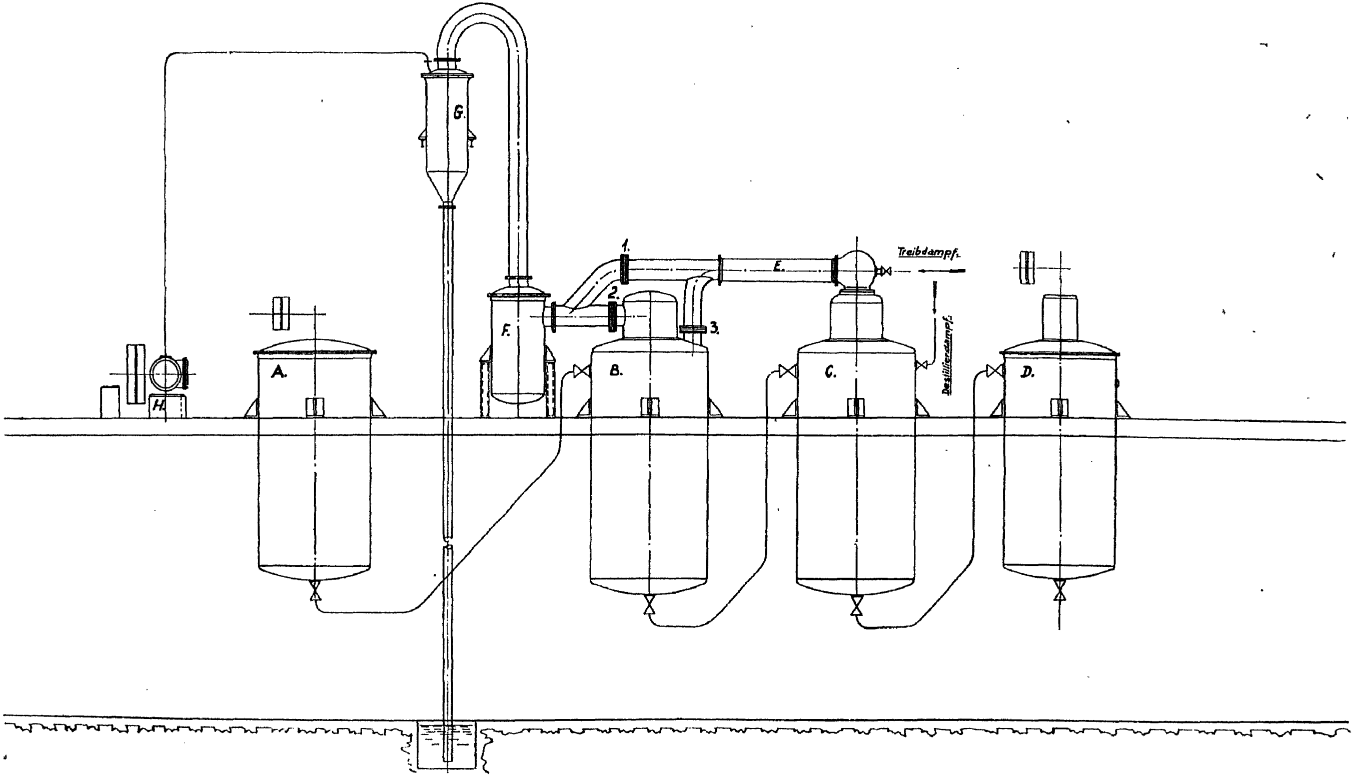



Fig. 19.
Zweistufige Desodorisierungsanlage System Lurgi-Gensecke.

nur mit Schwierigkeit wieder trennen läßt. Nach der Erfindung des DRP. 437 795 bedient man sich eines zylindrischen Behälters, an welchem die Düsen zum Zerstäuben des Oeles mittels Wasserdampf tangential zu seinem kreisförmigen Querschnitt angebracht sind, um das in den Behälter einströmende Gemisch von Oel und Dampf in eine um die Achse des Zylinders sich drehende Bewegung zu versetzen. Dieses Gemisch läßt man dann auf einen im Innern des Behälters angebrachten Widerstand prallen, um dadurch eine Trennung von Oel und Dampf zu erzielen. Der Widerstand besteht aus einem im Behälter angebrachten Zylinder von kleinem Durchmesser. Die Verfahren sind im Prinzip identisch mit der von Bodman[92]) vorgeschlagenen Arbeitsweise. Das Oel wird in nebelartiger Zerstäubung mit dem Gasstrom unter Vakuum in Kontakt gebracht, unter kontinuierlicher Abführung und rascher Abkühlung des nicht verdampften Oeles, das notfalls in einem zweiten Apparat nochmals erhitzt und zerstäubt wird, bis es vollständig desodorisiert worden ist.

Die kontinuierlichen Verfahren zur Desodorisierung sind so allgemein aus den technologischen Lehrbüchern bekannt, daß auf ihre genauere Schilderung hier verzichtet werden kann.

Aus dieser kurzen Uebersicht der neuen Vorschläge für die Oelraffination geht hervor, daß man auf dem Gebiete der Entsäuerung und der Bleichung bedeutende Fortschritte gemacht hat; beide Operationen können heute wesentlich rationeller durchgeführt werden, als dies noch vor einem Jahrzehnt möglich gewesen ist.

Die Fettsäuren können frei von Verunreinigungen und mit heller Farbe dargestellt werden. Der Verlust an Neutralöl kann weitgehend ausgeschaltet werden. Die Entfärbung der Oele kann unter größerer Schonung der Oele und mit erheblich geringerem Oelverlust durchgeführt werden.

Die geringsten Fortschritte sind auf dem Gebiet der Desodorisation zu verzeichnen gewesen. Auf das stundenlange Erhitzen der Oele zwecks ihrer Geruchlosmachung kann auch heute noch nicht verzichtet werden. Anzunehmen ist aber, daß es durch weiteren Ausbau der kontinuierlichen Destillationsverfahren gelingen wird, das Oel auch dann genußfähig zu machen, wenn es nicht der langen Einwirkung der Hitze unterworfen wird. Daß bei dem üblichen Destillationsverfahren die Oele nicht unangegriffen bleiben, muß sowohl aus dem völlig toten Geschmack des gedämpften Oeles, wie aus unseren allerdings noch spärlichen Kenntnissen über die innerhalb des Oeles stattfindenden Umesterungen geschlossen werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Zusammensetzung der Glyceride im gedämpften Oel eine andere ist als im ursprünglichen Oel. Vielleicht werden die vom englischen Chemiker Hilditch begonnenen Untersuchungen über die Glyceridstruktur auch hier einiges Licht bringen können.

[92]) AP. 1 385 660 (1921).

1288

# Namensverzeichnis.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)


Akt.-Ges. für Chemiewerte, 76
Ayres, 55

Baylis, 57
Berline, 18
Bodman, 105
Bollmann, 20, 21, 59, 69, 103
Borrmann, 21
Borsig, 9
Brash, 97
By-Products Recovery Co, 23

Carbo-Norit-Union, 74
Celite Products Co, 60
Clark, 55

Dehne, A. L. G., 94
Dühring, 101

Eckart, 66
Ehrhardt, Maschinenfabrik, 10
Eisenstein, 24
Etablissement Rocca, Tassy de Roux 20
v. Euler, 7

Francesconi, 62
Franck, H. H., 62

Gaslini, 62
Gensecke, 104
Goldschmidt, 26
Gruber, 63
Guillot, 16

Hall, F. W., 94
Haller, 97
Halle'sche Maschinenfabrik und Eisengießerei, 90
Harburger Eisen- und Bronzewerke vorm. Köber, 12, 13, 94
Harris, 60
Hebden, 58
Hefter, 11, 26
Heller, H., 18, 43, 66
Herrmann, 94
Hilditch, 53, 105
Honig, 74

I. G. Farbenindustrie, 21, 30, 60, 70

Jurgens, Ant. Margarinefabrik, 41

Kelley, 57
Keutgen, 32, 50, 53, 58
Kubierschky, 21

Lassieur, 97
Laval, De, 18
Lederer, 33
Leimdörfer, 22, 53
Lemmens, 24

Lever Brothers, 36
Lourens, 86
Lowitz, 65
Lurgi-Gesellschaft, 39, 94

Mecklenburg, 71, 75
Metallgesellschaft A.-G., 20, 21, 39, 58, 59, 63, 74, 103
Moeller & Schulze, 47

Nemirowski, 58
Norit-Gesellschaft, 71, 74, 76

Ostreyko, 71

Pick, L., 44, 48
Pierce, H. E., 70
Pollmann, F., 94

Salge, W. & Co, 96
Salomonsson, H. W., 19
Scheibler, F., Maschinenfabrik, 87
Schloßstein, 62
Schönfeld, H., 85
Schwarcman, 23
Sharples Speciality Co, 18
Spencer Kellog Inc., 23
Spensley, J. W., 19
Stas, 26

Technical Research Works Ltd., 63
Teichner, G., 38
Thorman, 101

Ubbelohde, 11, 18, 26, 66

Vakil, 39
Veredlungs-Ges. f. Oele u. Fette, 30, 51
Verein für chemische u. metallurgische Produktion, 73, 74
Vesinet, Le, 18
Vizern, 16

Wecker, E., 26, 28, 38, 48, 51, 59
Wesson, 15
Wilhelm, K. F., 22
Wirzmüller, 66
Wolff, 60

Yrastorza, 19

Zumetta, 19

# Sachverzeichnis.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)


Adsorptionsmittel, s. Aktivkohlen, Bleicherden, Entfärbungskohlen usw.
Aethylenoxyd, 63
Aktivierte Bleicherden, 11, 65
Aktivierungsofen, 72
Aktivkohlen, 70
— s. a. Entfärbungskohlen
Alkalientsäuerung, 8
— s. a. Entsäuerung
Alkohol, zur Entsäuerung, 21, 22
Alsil, 11
Ameisensäuremethylester, 21
Ammoniak, zur Entsäuerung, 22, 23

Bariumhydroxyd, 59
Baumwollsaatöl, 23
— Entschleimung, 56, 60
Benzin, zur Destillationsentsäuerung, 49
Bleichen, 8
— s. a. Entfärbung
Bleicherden, 65, 69, 70
— Prüfung, 76
— Wiederbelebung, 94
— Entölung, 94
Bleichmalaxeur, 12
Blutkohle, 11
Butterfett, 23

Carboraffin, 73
Carlonit, 66
Chlorzinkkohlen, 72
Clarit, 11
Cocosöl, 32, 33, 47
— Entschleimen, 60
— Schichtenfiltration, 91, 93
— Umesterung, 44
— Dest.-Entsäuerung, 36

Dampfaktivierung von Entfärbungskohlen, 71
Desodorisierung, 14
— Theorie, 96
— Technologie, 101
Destillat-Fettsäuren, 49—51
Destillations-Entsäuerung, 26, 61
— nach Heller, 43
— „ Jurgens, 41
— „ Lever Bro's, 36
— „ Lurgi, 39
— „ Pick, 48
— „ Teichner, 38
— „ Vakil, 39
— „ Wecker, 26

„Einrührverfahren", 83
Entfärbung, 11, 65, 83
Entfärbungsfaktor, 78
Entfärbungsgrad, 82
Entfärbungskohlen, 60, 76
— s. a. Aktivkohlen
Entfärbungskurven, 77

Entsäuerung, mit Alkali, 8, 23, 24
— mit „dünner Lauge", 14
— in Lösungsmitteln, 19
— mit Lösungsmitteln, 21
— durch Adsorption, 23
— Apparate, 8, 9, 10
— s. a. Destillationsentsäuerung
Entschleimung, 54
— durch Hydr-tation, 55
— „ Adsorption, 60
— „ Chemikalien, 58
Eponit, 72, 75
Erdnußöl, 25, 32, 33, 44, 47, 48
— „synthetisches", 52
Esbit, 72
Expansionsprinzip bei der Destillationsentsäuerung, 26, 27, 49

Fettsäuren, der Destillations-Entsäuerung, 49
— s. Entsäuerung usw.
Filter, mit Kettenelementen, 88
Filterpressen, zur Bleicherdeentölung 94
Floridaerde, 65
Fullererde, 66

„Gleichmengenverfahren", 78
„Gleichleistungsverfahren", 78
Glycerin, zur Veresterung, 51, 61
Glykol, 62

Hordenfilter, 89

Isarit, 11

Knochenkohle, 11, 62
Knochenölfettsäuren, 30
Kohle, Aktivierung, 71
— zur Entsäuerung, 23
— s. a. Aktiv-, Entfärbungskohlen usw.
Kohlenschichten, zur Oelentfärbung, 84, 91
Kollodiummembranen, 60

Leinöl, 93
— Veresterung, 64
Liliputfilter, 87
Lösungsmittel, zur Entsäuerung, 19
Lovibond-Tintometer, 82

Methyldecylketon, 101
Methylformiat, 21
Methylheptylketon, 101
Methylnonylketon, 101
Methylundecylketon, 101
Moderne Raffinationsverfahren, 14
Montana, 11

Naßdampf, zur Destillationsentsäuerung, 26
Natronlauge, Absorption durch Oele, 15
Neutralisation, durch Verestern, 61
— s. a. Entsäuerung usw.
Neutralöl, aus Soapstock, 18
Niederdruckfilter, 86, 88, 90
Norit, 72, 75

Oelentsäuerung, siehe Destillationsentsäuerung, Entsäuerung, Neutralisation usw.
Oelsäure, 26
Olivenöl, 16, 23, 47
— Entschleimung, 60
Oxyfettsäuren, 59

Palmitinsäure, 26, 34
Palmkernöl, 32, 33, 47
Palmöl, 13, 39
Propylalkohol, 23

Raffination, Allgemeines, 7—8
— moderne, 14
Rohöl, Entfärbung, 87

Schichtenfiltration, 84
Schleimstoffe, 9, 54
Seife, zur Entsäuerung, 24
Separatoren, 18

Sesamöl, 32, 33
Silicagel, 23
Soapstock, 8, 16, 17, 21
Sojabohnenöl, 23, 93
Stearinsäure, 26, 34
Stufenweise Oelentfärbung, 84
Superzentrifuge, 18
Supranorit, 73, 75
„Synthetisches Raffinat", 51

Tannate, zur Entschleimung, 58
Tonsil, 11
Tran, 43
Twitchell-Reagenz, 62

Umesterung, bei der Destillations-Entsäuerung, 44, 45

Veresterung, von Rohölen, 61
Vitamine, 7

Wasserstoff, zur Destillationsentsäuerung, 38
„Weckern", s. Destillationsentsäuerung nach Wecker
Wiederbelebung, von Bleicherden und Kohlen, 94

Zweistufige Desodorisierung, 104